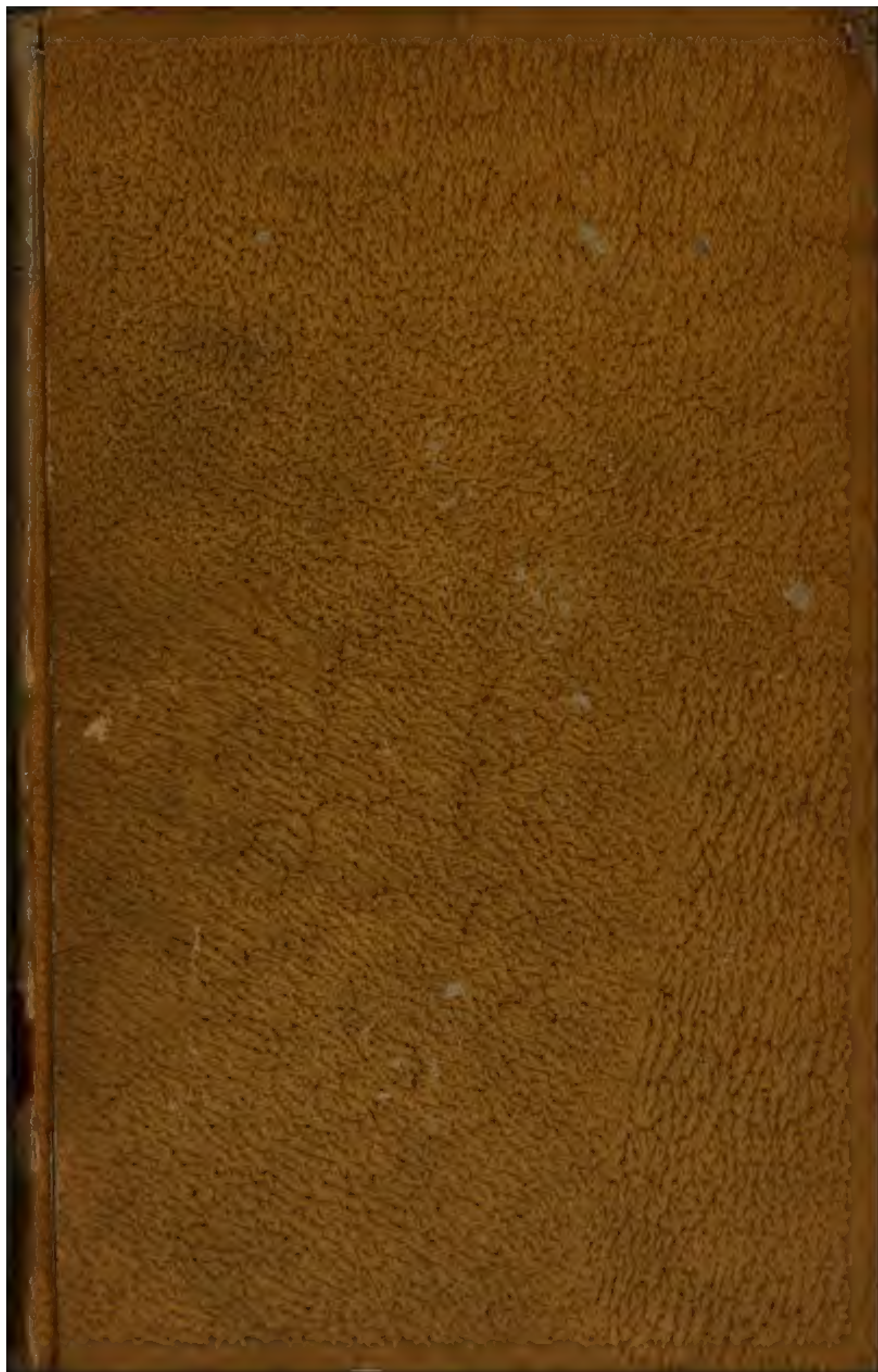

Google




SEAL OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA
LET THERE BE LIGHT
1868



Jahres-Bericht

über

die Fortschritte

der

physischen Wissenschaften;

von

Jacob Berzelius.

Eingereicht an die schwedische Akademie der Wissenschaften den 31. März 1842.

Zweiundzwanzigster Jahrgang.

Zweites Heft:
Unorganische Chemie und Mineralogie.

Tübingen,
Laupp'sche Buchhandlung.
1842.

gang des Jahresberichts noch nicht liefern zu können. Die Ursache der Verzögerung ist, dass er bis jetzt noch nicht im Original erschienen war. Jedoch haben wir nun die Zusicherung, dass diese beiden Theile in der Kürze in unseren Händen sein werden.

Tübingen im August 1842.

H. Laupp'sche Buchhandlung.

Unorganische Chemie.

Allgemeine physikalisch-chemische Verhältnisse. Verhandlungen über specifische Volumen.

Ueber die im letzten Jahresberichte S. 24 angeführte Arbeit von Schröder, welche die Bestimmung der Veränderung, die in den specifischen Volumen der chemischen Grundstoffe bei ihren wechselseitigen Verbindungen stattfindet, zum Gegenstande hat, ist von Kopp *) eine sehr gründliche Kritik geliefert worden. Derselbe hat, unter Anerkennung des vielen Werthvollen, was in Schröder's Bestimmungen liegt, dargelegt, dass durch die Art, wie sie ausgeführt worden sind, doch keine Bürgschaft für die völlige Richtigkeit der Schlussfolgerungen geleistet wird. Sie stimmen zwar mit den Grundlagen für die Volum-Veränderung, welche Schröder angegeben hat, überein, aber auch eben so gut mit mehreren anderen, von denen Kopp Beispiele anführt. Der Character eines richtigen Grundes für die Theorie müsste jedoch so beschaffen sein, dass nicht mehrere, völlig gleich wahrscheinliche Ansichten sich auf ein Mal geltend machen können. In Rücksicht auf die Einzelheiten muss ich übrigens

*) Poggend. Ann. LII, 243.

auf die Abhandlung verweisen, welche so abgefasst ist, wie man wünschen muss, dass Gelehrte überhaupt ihre Arbeiten gegenseitig beurtheilen möchten.

In einer besonderen kleinen Schrift hat Kopp*) das Thema von Atomvolumen weiter behandelt und daraus berechnete specifische Gewichte abzuleiten gesucht; dabei hat er gefunden, dass diese so nahe, als erwartet werden kann, mit den directen Wägungen übereinstimmen, welche von mehreren Naturforschern gemacht worden sind, und welche er alle angeführt hat, damit der Leser selbst in den Stand gesetzt werden möge zu beurtheilen, welche von diesen Wägungen als mit der grössten Sorgfalt gemacht zu betrachten seien. Diese Arbeit gestattet keinen Auszug, sie muss in ihrer Gesammtheit gelesen werden, um den Grad von Vertrauen zu beurtheilen, welchen die angegebenen Bestimmungen verdienen. Sie zeichnet sich, wie Kopp's Arbeiten im Allgemeinen, durch Abwesenheit aller Vorliebe für irgend eine gewisse Ansicht aus; er prüft alle Ansichten kritisch, und verheimlicht keine Unsicherheiten bei der, wobei er zur Zeit stehen bleibt; und wenn die Wahrheit jemals erreicht werden soll, so ist dieser der einzige Weg, auf welchem es glücken kann.

Aus dieser Arbeit mag besonders angeführt werden, dass Kopp die Ansicht über die Zusammensetzung der Salze, zufolge welcher sie aus einem Metall bestehen, verbunden mit einem zu-

*) Ueber das specifische Gewicht der chemischen Verbindungen, von Hermann Kopp. Frankfurt a. M. 1841.

sammengesetzten Salzbilder, welcher allen Sauerstoff mit dem Radical der Säure verbunden enthält, besser übereinstimmend gefunden hat mit den Gründen, von welchen er ausgegangen ist, als die Ansicht, nach welcher sie aus Basen und Säuren zusammengesetzt betrachtet werden.

Nach meiner Beurtheilung ist es noch zu frühzeitig, aus einer Untersuchung, deren definitives Grundresultat, nämlich das, welches das Princip für das Ganze umfasst, noch nicht mit völliger Sicherheit vorauszusehen ist, bestimmen zu wollen, welche von diesen Ansichten den Vorzug verdient. Ich habe bereits an einem andern Orte (Jahresb. 1840 S. 226) die Schwierigkeiten hervorgehoben, auf welche die Theorie stösst, welche hier den Vorzug erhalten hat, wenn man versucht, sie durch alle ihre Einzelheiten durchzuführen.

Kopp *) hat ferner mit genaueren Untersuchungen die Ansicht über die Abhängigkeit der Krystallform von den Atomvolumen weiter entwickelt, welche ich nach ihm im letzten Jahresb. S. 15 angeführt habe, wobei er an verschiedenen, im Mineralreiche hervorgebrachten Carbonaten gezeigt hat, dass völlige Isomorphie nicht öfter stattfindet, als wenn das Atomvolum der Carbonate gleich ist; dass aber Aehnlichkeit in der Form, die Homöomorphie, entsteht, wenn die Atomvolumen einander einigermaassen gleich sind, in welchem Fall die Winkel- und Axen-Verhältnisse nicht mehr völlig dieselben bleiben. So sind z. B. kohlensaure Strontianerde und kohlensaures Bleioxyd vollkommen isomorph, aber die kohlen-

*) Poggend. Ann. LII, 262.

saure Baryterde und die kohlensaure Kalkerde in der Arragonitform damit nur homöomorph. In Betreff der gewöhnlichen rhomboëdrischen Kalkspathform, welche von den einfach und zweifach kohlensauren Salzen der Kalkerde, Talkerde, des Zinkoxyds, Manganoxyduls und Eisenoxyduls angenommen wird, so ist sie bei diesen wegen der nicht völligen Gleichheit der Atomvolumen nur homöomorph, mit bestimmbaren Unterschieden in den Polarkantenwinkeln. In einer späteren Abhandlung hat Kopp *) dieses weiter ausgeführt und an verschiedenen Beispielen auch anderer Verbindungsarten gezeigt, dass wenn der Unterschied in den Atomvolumen nicht bedeutend ist, diese Homöomorphie stattfindet, welche sich der Isomorphie nähert, ohne diese jedoch völlig zu sein; er stellt drei Hauptfälle auf, wo Isomorphie stattfindet, auch wenn die Atomvolumen der Grundstoffe nicht gleich gross sind: der erste von diesen Fällen wird von den Silbersalzen und Natronsalzen repräsentirt, wobei das Volum des Natriums, ungeachtet es sich zu dem des Silbers = 299 : 130 verhält, durch die Verbindung doch auf 130 reducirt wird. Den zweiten Fall repräsentiren Zinnoxyd und Titansäure, Chromoxyd und Eisenoxyd, in welchen die Isomorphie, ungeachtet der grossen Unterschiede zwischen den Volumen der Radicale, dadurch bedingt wird, dass das Atomvolum des Sauerstoffs in der Titansäure und dem Eisenoxyd verdoppelt ist. Der dritte Fall findet bei Verbindungen der Oxyde statt, wo die Atomvolumen der Radicale nicht gleich sind, wo aber die Grösse

*) Poggend. Ann. LIII, 446.

des Volums von dem darin eintretenden Sauerstoff oder Wasser den Unterschied in den Summen unbedeutend macht. Die dafür angeführten Beispiele sind: Ilmenit $= \dot{Fe}\ddot{Ti}$ und Eisenoxyd $= \dddot{\overline{Fe}}$, schwefelsaures Zinkoxyd $= \dot{Zn}\dddot{S}\dot{\overline{H}}^7$ und schwefelsaures Nickeloxyd $= \dot{Ni}\dddot{S}\dot{\overline{H}}^7$. Von dieser Anwendung der Lehre von Atomvolumen zur Erklärung der Isomorphie dieser Körper möchte es sich jedoch in Zukunft herausstellen, dass sie die richtige Deutung nicht enthält.

Bei dem Gebrauch des Worts *Atomvolum* möge es mir gestattet sein eine Erinnerung zu machen, die meiner Ansicht nach für die Grundansichten bei diesen Forschungen nicht ohne ihren Werth ist. *Der Begriff* von Atomen beruht allerdings ganz und gar auf einer hypothetischen Annahme, aber diese Annahme entspricht doch in jeder Beziehung den Erfahrungs-Resultaten, zu welchen wir bis jetzt gekommen sind. Sie kann also richtig sein, wiewohl sie sich nicht direct beweisen lässt. Aber man muss dann in allen Folgerungen, die von dieser Annahme gemacht werden, consequent *bleiben*. Sind die Atome äusserst kleine, mechanisch untheilbare Körper, so müssen sie auch in und ausserhalb Verbindungen von unveränderlicher Gestalt und Grösse sein. Leiten wir von dem specif. Gewicht der Grundstoffe ihre Atomvolumen ab, so umfasst diese Bestimmung hauptsächlich ebenfalls auch den Abstand zwischen ihnen, welcher durch einen bestimmten Wärmegrad bewirkt wird, und welchen eine grössere oder geringere Cohäsionskraft verändert, aber nicht aufhebt. Es scheint klar zu sein, dass dieser Ab-

stand bei allen Grundstoffen nicht gleich sein kann, und was wir dann Atomvolum nennen, ist ein zusammengesetztes Verhältniss aus dem wahren Atomvolum, im Fall bei den Atomen der verschiedenen Grundstoffe Ungleichheiten in ihrer Grösse stattfinden sollten, und dem Abstand, welchen die Atome in einem Aggregat von Atomen zwischen sich lassen. Ich habe bereits im Jahresb. 1841, S. 33 darauf aufmerksam zu machen gesucht. Das Resultat gibt also keinen Begriff von den wahren Atomvolumen, sondern nur von dem ungleichen Raum, welchen eine gleiche Atomen-Anzahl von verschiedenen Grundstoffen bei einer bestimmten Temperatur einnimmt, einem Raum, von dem wir alle wissen, dass er durch Druck vermindert werden kann.

Ist es Aufgabe, aus den auf diese Weise erhaltenen sogenannten Atomvolumen der Grundstoffe die Veränderungen ihrer Atomvolume in Verbindungen zu berechnen, so ist eine neue Kraft, die Verbindungskraft hinzugekommen, und die chemisch verbundenen Atome sind einander wechselseitig näher gekommen, als es die unverbundenen Atome unter sich waren. Man hat es also mit dem Abstand zwischen chemisch verbundenen Grundstoffen, im Fall ein solcher stattfindet, zu thun, so wie mit dem Abstand zwischen gleichartigen zusammengesetzten Atomen, die durch die Cohaesionskraft zusammengehalten werden. In Rücksicht hierauf hat Kopp*) erklärt, dass er bei dem Gebrauch des Worts *Atomvolum* nur ein Wort angewandt, aber die Unbestimmtheit

*) Poggend. Ann. LIV, 202.

dieser Benennung nicht übersehen habe. *Aequivalent-Volum* hat denselben Fehler, weshalb er die Bezeichnung *specifisches Volum* vorschlägt, welche allerdings ganz gut ist. Ich schlage dafür die Benennung *Molekulvolum* vor.

In einer besonders herausgegebenen Schrift hat Kopp *) theils durch eigne Versuche und theils mit Benutzung von Versuchen Anderer die Veränderungen im specifischen Gewicht zu bestimmen gesucht, welche durch Mischung flüssiger Körper stattfinden. Es ist nämlich bekannt, dass die meisten Körper nach ihrer Vermischung nicht mehr dasselbe specifische Gewicht haben, welches aus einer einfachen Berechnung nach dem specifischen Gewicht und der relativen Menge der vermischten Körper folgt; bekannte Beispiele der Art sind Legierungen von Zinn und Blei, Gemische von Alkohol und Wasser. Die Ursache der Abweichung liegt bekanntlich darin, dass sich chemische Verbindungen bilden, deren specifisches Gewicht nicht dem eines einfachen Gemisches entspricht. Ich muss in Betreff des Einzelnen auf die Schrift verweisen. Er hat darin auch die Veränderung im specifischen Gewicht des Wassers in ungleichen Temperaturen abgehandelt, und findet aus Gemischen von Schwefelsäure und Wasser, dass auch hier die vorhin angeführte Ansicht von der Zusammensetzung der Salze Vorzüge behauptet, so dass wasserhaltige Schwefelsäure wahrscheinlicher $= \text{Ħ} + \dddot{\mathrm{S}}$, als $= \dot{\text{Ħ}} + \dddot{\mathrm{S}}$

*) Ueber die Modification der mittleren Eigenschaft, oder über die Eigenschaften von Mischungen, in Rücksicht auf die ihrer Bestandtheile, von H. Kopp. Frankfurt a. M. 1841.

zu sein scheint, in so fern das Atomvolum der wasserfreien Schwefelsäure, $\dddot{S}$, nicht zu dem Erfahrungsresultat passt. Hierbei möge es mir erlaubt sein, auf die im Jahresbericht 1840, S. 389, angeführten Betrachtungen hinzuweisen, welche durch Fremy's Versuche über die Weinsäure mit ungleichem Wassergehalt veranlasst wurden, die zwar darlegen, dass hier keine Anwendung von dem Verhalten der Schwefelsäure im wasserfreien Zustande in Frage kommen kann, welche aber dennoch keinesweges die Ansicht unterstützen, das wasserhaltige Säuren wie hier z. B. die Schwefelsäure aus $\dot{H} + \dddot{S}$, zusammengesetzt seien.

Specifische Wärme zusammengesetzter Körper.

Regnault*) hat seine Versuche über die specifische Wärme der Körper fortgesetzt, und dieses Mal sind zusammengesetzte Körper Gegenstand der Untersuchung gewesen. Die Versuche sind nach der im vorigen Jahresb. S. 1, angeführten Methode angestellt worden. Aus diesen Versuchen hat er den allgemeinen Schluss gezogen, *dass die specifische Wärme aller zusammengesetzten Körper, welche aus einer gleichen Anzahl von einfachen Atomen bestehen und diese auf einerlei Weise unter sich verbunden enthalten, in umgekehrtem Verhältniss zu dem specifischen Gewicht derselben steht.*

Dies ist dasselbe Resultat, zu welchem Neumann (Jahresb. 1833, S. 19) durch seine Versuche, die jedoch mit einer beschränkteren Anzahl von Körpern angestellt wurden, gekommen ist.

Ich will hier die Endresultate von Regnault's Versuchen in Tabellenform anführen:

*) Annal. de Ch. et de Ph. 3me Serie I, 129.

Name.	Specifische Wärme in Mittelzahlen.	Angenommenes Atomgewicht.	Product der Multiplication.
1. *Legierungen.*			
Blei und Zinn, Pb Sn	0,04073	1014,9	41,34
— — $Pb\,Sn^2$	0,04506	921,9	41,53
Blei und Antimon, Pb Sb	0,03880	1050,5	40,76
Wismuth und Zinn, Bi Sn	0,00400	1032,8	41,31
— — $Bi\,Sn^2$	0,04504	933,7	42,05
Wismuth, Zinn, Antimon, $Pb\,Sn^2\,Sb$.	0,04621	901,8	41,67
Wismuth, Zink, Zinn und Antimon, nach der Formel $Bi\,Zn\,Sn^2\,Sb$	0,05657	735,6	41,61
Blei, Wismuth und Zinn, Pb Sn + Bi Sn	0,04476	1023,9	45,83
— — — $Pb\,Sn + Bi^2\,Sn$	0,06082	1085,2	66,00
Quecksilber und Zinn, Sn Hg . . .	0,07294	1000,0	72,97
— — $Sn\,Hg^2$ . . .	0,06591	912,1	60,12
Quecksilber und Blei, Pb Hg	0,03827	1280,1	48,99
2. *Oxyde* = $\dot{R}$.			
Bleioxyd, *pulverförmiges*	0,05118	1394,5	71,34
— geschmolzenes	0,05089	1394,5	70,94
Quecksilberoxyd	0,05179	1365,8	70,74
Manganoxydul	0,15701	445,9	70,01
Kupferoxyd	0,14201	495,7	70,39
Nickeloxyd	0,16234	469,6	76,21
— , in der Esse geglüht . . .	0,15885	469,6	74,60
Talkerde	0,24394	258,4	64,03
Zinkoxyd	0,12480	503,2	62,77
3. *Oxyde* = $\overline{\dddot{R}}$.			
Natürliches Eisenoxyd	0,16695	978,4	163,35
Colcothar Vitriol	0,17569	978,4	171,90
— — stärker geglüht . . .	0,17167	978,4	168,00
— — noch stärker geglüht .	0,16707	978,4	164,44
Arsenige Säure	0,12786	1240,1	158,56
Wismuthoxyd	0,06053	2960,7	179,22
Chromoxyd	0,17960	1003,6	180,01
Antimonoxyd	0,09009	1912,9	172,34
Thonerde (Corund)	0,19762	642,4	126,87
— (Saphir)	0,21732	642,4	139,61
4. *Oxyde* = $\ddot{R}$.			
Zinnoxyd	0,09326	935,3	87,23
Titansäure	0,17164	503,7	86,45
— , (Rutil)	0,17032	503,7	85,79
Antimonige Säure	0,09535	1006,5	95,92

Name.	Specifische Wärme in Mittelzahlen.	Angenommenes Atomgewicht.	Product der Multiplication.
5. *Oxyde* $= \dddot{R}$.			
Wolframsäure	0,07983	1483,2	118,38
Molybdänsäure	0,13240	898,5	118,96
Kieselsäure	0,19132	577,5	110,48
Borsäure	0,23743	436,0	103,52
6. *Complexe Oxyde.*			
Eisenoxyd-Oxydul $= \dot{Fe} + \dddot{Fe}$ . .	0,16780	1417,6	237,87
7. *Schwefelmetalle* $= \acute{R}$.			
Schwefeleisen	0,13570	540,4	74,33
Schwefelnickel	0,12813	570,8	73,15
Schwefelkobolt	0,12512	570,0	78,03
Schwefelzink	0,12303	604,4	74,35
Schwefelblei	0,05086	1495,6	76,00
Schwefelzinn	0,08365	936,5	78,34
8. *Schwefelmetalle* $= R'''$.			
Schwefelantimon	0,08403	2216,4	186,21
Schwefelwismuth	0,06002	3264,2	195,09
9. *Schwefelmetalle* $= R''$.			
Natürlicher Schwefelkies	0,13009	741,6	96,45
Musivgold	0,11932	1137,7	135,66
Schwefelmolybdän	0,12334	1001,0	123,46
10. *Schwefelmetalle* $= \acute{R}$.			
Schwefelkupfer	0,12118	992,0	120,21
Schwefelsilber	0,07460	1553,0	115,87
11. *Chlorüre* $= RCl$.			
Chlornatrium	0,21401	733,5	156,97
Chlorkalium	0,17295	932,5	161,19
Quecksilberchlorür	0,05205	2974,2	154,08
Kupferchlorür	0,13827	1234,0	156,83
Chlorsilber	0,09109	1794,2	163,42
12. *Chlorüre* $= RCl$.			
Chlorbarium	0,08957	1299,5	116,44

Name.	Specifische Wärme in Mittelzahlen.	Angenommenes Atomgewicht.	Product der Multiplication.
Chlorstrontium	0,11990	989,9	118,70
Chlorcalcium	0,16420	698,6	114,72
Chlormagnesium	0,19460	601,0	118,54
Chlorblei	0,06641	1737,1	115,35
Quecksilberchlorid	0,06889	1708,4	117,68
Chlorzink	0,13618	845,8	215,21
Zinnchlorür	0,10161	1177,9	119,59
Manganchlorür	0,14255	788,5	112,51
13. *Chloride* $= \mathrm{RCl}^2$.			
Zinnchlorid	0,14759	1620,5	239,18
Titanchlorid	0,19145	1188,9	221,63
14. *Chloride* $= \mathrm{RCl}^3$.			
Arseniksuperchlorür	0,17604	2267,7	399,26
Phosphorsuperchlorür	0,20922	1720,1	359,86
15. *Bromüre* $= \mathrm{RBr}$.			
Bromkalium	0,11322	1468,2	166,21
Bromsilber	0,07391	2330,0	173,31
Bromnatrium	0,13842	1269,2	175,65
16. *Bromüre* $= \mathrm{RBr}$.			
Bromblei	0,05326	2272,8	121,00
17. *Jodüre* $= \mathrm{RJ}$.			
Jodkalium	0,08191	2068,3	169,38
Jodnatrium	0,08684	1869,2	162,30
Quecksilberjodür	0,03949	4109,3	162,34
Jodsilber	0,06159	2929,9	180,45
Kupferjodür	0,06869	2369,7	162,81
18. *Jodüre* $= \mathrm{RJ}$.			
Jodblei	0,04267	2872,8	122,54
Quecksilberjodid	0,04197	2844,1	119,36
19. *Fluorüre* $= \mathrm{RFl}$.			
Fluorcalcium	0,21492	489,8	105,31

Name.	Specifische Wärme in Mittelzahlen.	Angenommenes Atomgewicht.	Product der Multiplication.
20. *Nitrate* $= \dot{R}\ddot{\ddot{N}}$.			
Salpetersaures Kali	0,23875	1266,9	302,49
Salpetersaures Natron	0,27821	1067,9	297,13
Salpetersaures Silberoxyd	0,14352	2188,6	305,55
21. *Nitrate* $= \dot{R}\ddot{\ddot{N}}$.			
Salpetersaurer Baryt	0,15328	1633,9	248,83
22. *Chlorate* $= \dot{R}\ddot{\ddot{Cl}}$.			
Chlorsaures Kali	0,20956	1532,4	321,04
23. *Phosphate* $= \dot{R}^2\ddot{\ddot{P}}$.			
Phosphorsaures Kali	0.19102	2072,1	395,79
Phosphorsaures Natron	0,22833	1674,1	382,22
Phosphorsaures Bleioxyd, $\dot{Pb}^2\ddot{\ddot{P}}$ . .	0,08208	3681,3	302,14
Zweifach phosphorsaure Kalkerde . .	0,19923	1248,3	248,64
Phosphorsaures Bleioxyd, $\dot{Pb}^5\ddot{\ddot{P}}$ . .	0,07982	4985,8	397,96
24. *Arseniate.*			
Arseniksaures Kali, $\dot{K}\ddot{\ddot{A}}$	0,15631	2619,9	409,37
Basisches arseniksaures Bleioxyd, $\dot{Pb}^5\ddot{\ddot{A}}$.	0,07280	5623,5	409,37
25. *Sulfate* $= \dot{R}\dddot{S}$.			
Schwefelsaures Kali	0,19010	1091,1	207,04
Schwefelsaures Natron	0,23115	892,1	206,21
26. *Sulfate* $= \dot{R}\dddot{S}$.			
Schwefelsaurer Baryt	0,11293	1458,1	164,54
Schwefelsaurer Strontian	0,14279	1148,5	164,01
Schwefelsaures Bleioxyd	0,08723	1895,7	165,39
Schwefelsaure Kalkerde	0,19656	857,2	168,49
Schwefelsaure Talkerde	0,22159	759,5	168,39
27. *Chromate.*			
Chromsaures Kali, $\dot{K}\dddot{Cr}$	0,18505	1241,7	229,83
Chromsaures Kali, $\dot{K}\dddot{Cr}^2$	0,18937	1893,5	358,67

Name.	Specifische Wärme in Mittelzahlen.	Angenommenes Atomgewicht.	Product der Multiplication.
28. *Borate.*			
Borsaures Bleioxyd, $\dot{Pb}\dddot{B}o^2$	0,11409	2266,5	258,6
Borsaures Kali, $\dot{K}\dddot{B}o$	0,20478	1025,9	219,52
Borsaures Natron, $\dot{Na}\dddot{B}o$	0,25709	826,9	212,60
Borsaures Bleioxyd, $\dot{Pb}\dddot{B}o$	0,09046	1830,5	165,54
29. *Carbonate* $= \dot{R}\ddot{C}$.			
Kohlensaures Kali	0,21623	865,0	187,04
Kohlensaures Natron	0,27275	666,0	181,65
30. *Carbonate* $= \dot{R}\ddot{C}$.			
Kohlensaurer Kalk, in beiden Formen .	0,20858	631,0	131,61
Marmor	0,21585	631,0	136,02
Kreide	0,21465	631,0	132,45
Kohlensaurer Baryt	0,11038	1231,9	315,57
Kohlensaurer Strontian	0,14483	922,3	133,58
Kohlensaures Eisenoxydul	0,19345	714,2	138,06
Kohlensaures Bleioxyd	0,08596	1669,5	143,55
Dolomit	0,21743	582,2	126,59
Zirkon $= \dddot{Zr}\dddot{Si}$	0,14558	1717,7	250, 5
Wolfram	0,69780		

Aus den Versuchen über die specifische Wärme der alkalischen Salze hat Regnault den Schluss gezogen, dass Kali und Natron aus 1 Atom Sauerstoff und 2 Atomen Radical bestehen. Dieses Verhalten verdient alle Aufmerksamkeit; es wird durch die Eigenschaft der Alkali-Metalle unterstützt, dass sie sich mit 5 Atomen Schwefel verbinden, einer Atomen-Anzahl von dem elektronegativen Bestandtheil, die gewöhnlich 2 Atome von dem elektropositiven voraussetzt. Calcium kann sich dagegen mit nicht mehr als mit 4 Ato-

men Schwefel verbinden. Kali ist isomorph mit Ammoniumoxyd und das letztere enthält 2 Atome Ammonium. Andeutungen dieser Art dürfen nicht ausser Acht gelassen werden, wenn man auch noch keinen Grund hat, sie sogleich anzunehmen. Eine Schwierigkeit bietet inzwischen das Natriumsuperoxyd dar, welches dann die ungewöhnliche Zusammensetzung von $4 Na + 3 O = \dot{\bar{N}}a\ \ddot{\bar{N}}a$ haben würde, und deshalb eine wesentliche Unsicherheit für die Entscheidung veranlasst, welche Ansicht den Vorzug verdient. Aus diesem Grunde verdient die Zusammensetzung dieses Superoxyds neue Untersuchung.

Vergleicht man die in der vorstehenden Tabelle angeführten Zahlen in einer jeden Klasse von gleichartigen Verbindungen, so zeigen die, durch Multiplicirung der specifischen Wärme mit dem Atomgewicht erhaltenen Zahlen in der letzten Columne eine, wiewohl nur bis zu einem gewissen Grade approximative Uebereinstimmung, aus welcher Regnault das vorhin angeführte Gesetz ableiten zu können glaubt, dass sich nämlich die specifische Wärme umgekehrt verhalte, wie das specifische Gewicht. Die Abweichungen sind jedoch oft so gross, dass sie nur schwierig als blosse Beobachtungsfehler betrachtet werden können, und, wiewohl sich die Uebereinstimmung in gewissen Klassen häufig herausgestellt hat, so entfernen sich doch die Zahlen bedeutend von dem allgemeinen Gesetz. Bei Versuchen die mit anderthalb Hundert Stoffen und in einem nicht besonders langen Zeitraume angestellt worden sind, ist wohl auch zu befürchten dass weder die Stoffe

in dem äussersten Grad von chemischer Reinheit dargestellt, noch dass jeder Versuch hinreichend wiederholt werden konnte. Die Sache ist also noch weit entfernt, in's Reine gebracht zu sein, so dass wir mit Sicherheit sagen könnten, ob die chemische Verbindung eine Veränderung in der specifischen Wärme hervorbringt und, in diesem Fall, nach welchem Gesetz.

Durch die im letzten Jahresberichte, S. 4, von De la Rive und Marcet angeführten Versuche über die ungleiche specif. Wärme der Kohle im Zustande von Holzkohle und Diamant veranlasst, hat Regnault neue Versuche über die specifische Wärme der Kohle in mehreren ungleichen Zuständen angestellt, von denen ich hier die Zahlen der Resultate anführe:

Diamant . . . . . . Specif. Wärme =	0,14687,	Mittelzahlen von 6 Versuchen.
Thierische Kohle	0,26085	
Holzkohle	0,24150	
Coak von Cannel-Coal	0,20307	
Coak von Steinkohlen	0,20085	
Coak von Anthracit von Wales . . .	0,20171	
Coak von Anthracit von Wilkesbarre .	0,20100	
Graphit, natürlicher	0,20187	
Graphit, im Hohofen hervorgebracht .	0,19702	
Graphit, in Gasretorten hervorgebracht	0,20360	

De la Rive und Marcet*) haben ebenfalls ihre Versuche über die specif. Wärme verschiedener Kohlensorten wiederholt und dabei gefunden, dass die specif. Wärme in dem Maasse zunimmt, als die Textur der Kohle loser ist.

---

*) Poggend. Ann. LIV, 125.

	Specif. Wärme.
Kohle von einem zweijährigen Pappelzweige	0,2964
Dieselbe, weissglühend rasch in Wasser gelöscht	0,2009
Kohle, abgesetzt von in Dampfform durch ein glühendes Rohr geleitetem Terpenthinöl	0,1801
Kohle von geschmolzenem Zucker	0,1592

Alle diese Kohlen wurden in Gestalt von feinem Pulver angewandt und ihre specif. Wärme nach der Radiations-Methode bestimmt.

Durch Anwendung des Begriffs von specifischen Volumen hat Schröder*) die Ursachen der Abweichungen aufzufinden gesucht, welche sich bei dem von Neumann und Regnault aufgestellten allgemeinen Ausdruck des Gesetzes für die specifische Wärme zusammengesetzter Körper in der vorhin angeführten Versuchsreihe herausgestellt haben. Ich habe im vorigen Jahresberichte, S. 24, Schröders Ansichten angeführt, zufolge welcher derselbe in einem binär zusammengesetzten Körper die ganze Volum-Verminderung zuweilen auf das eine Element und zuweilen auf beide legt. Ich will hier einige von seinen Erklärungen anführen. Wenn man auch nicht die Erklärungs-Ausdrücke als die richtigen betrachtet, so scheint doch die Erklärungsweise den Schlüssel für das Räthsel zu enthalten und alle Aufmerksamkeit zu verdienen.

„Nach Regnault's Messungen, sagt er, ist der mittlere Werth der specif. Wärme der Oxyde $= \dot{R} = 70{,}5$ (d. h. hier das Product der Multipli-

*) Poggend. Ann. LII, 269.

cation des Atomgewichtes mit der specif. Wärme), wenn man den für das Nickeloxyd gefundenen Werth ausnimmt, welches Oxyd immer so porös ist, dass es sich beim Befeuchten erwärmt, so dass also das Resultat davon nicht angewandt werden kann."

„Aus **Regnault's** Bestimmungen der specif. Wärme für die Oxyde $= \dot{R}$ kann man daher die *specif.* Wärme des Sauerstoffatoms berechnen, denn wenn der Werth für die specifische Wärme von $\dot{R} = 70{,}5$ und der von $R = 40{,}3$ ist, so muss der Unterschied, $70{,}5 - 40{,}3 = 30{,}2$, die specif. Wärme von einem Sauerstoffatom sein mit dem Atomvolum $= 33{,}8$."

„*Da aber* das Volum des Sauerstoffatoms auch in den Oxyden $= \ddot{R}$ dasselbe ist, so muss es auch in diesen dieselbe specif. Wärme haben; nun hat **Regnault** den Mittelwerth der specif. Wärme dieser Oxyde $= 169{,}7$ gefunden. Zieht man hiervon für $2R = 40{,}3 \times 2 = 80{,}6$ ab, so bleibt für die 3 Sauerstoffatome $= 89{,}1$, wovon $1/3$ oder der Werth für 1 Sauerstoffatom $= 29{,}7$ ist, was dem vorigen Werth $= 30$ so nahe kommt, als man erwarten kann."

„**Regnault** fand den Werth für Eisenoxydoxydul (Nr. 6 in dessen Tabelle) $= 237{,}9$, und den für Eisen (Jahresb. 1842, S. 6) $= 38{,}3$; 3 Atome Eisen geben dann $38{,}3 \times 3 = 114{,}9$, und 4 Atome Sauerstoff $30{,}2 \times 4 = 120{,}8$; durch Zusammenrechnung erhält man $235{,}7$."

In Betreff von Beispielen anderer Art muss ich auf die Abhandlung verweisen. **Schröder** leitet daraus den Satz ab, dass *wenn das Atom-*

volum eines Körpers nach einfachen Verhältnissen Condensationen erleidet, so verändert sich auch die specifische Wärme dieses Atoms nach einfachen festen Verhältnissen.

Es will also scheinen, als ob die gemeinschaftlichen Bestimmungen der specifischen Wärme zusammengesetzter Körper und der Volum-Veränderungen, welche durch die chemische Verbindung entstehen, zu einem richtigen Ausdruck des Gesetzes für die specifische Wärme zusammengesetzter Körper führen könnten.

Schröder*) hat ferner interessante Betrachtungen über die Ausdehnung der Körper durch Wärme mitgetheilt, wobei er zu dem Schluss geführt wird, dass die Ausdehnung der Atomvolume der Grundstoffe durch Wärme im Allgemeinen um so grösser ist, je mehr sich die Temperatur ihrem Schmelzpunkte nähert, wenn sie in dieser Beziehung auch nicht für jede Temperatur genau dieselbe Reihe befolgen, nach welcher sie zufolge ihrer Schmelzhitze geordnet werden können. Diese Arbeit fällt jedoch zu sehr in das Bereich der eigentlichen Physik, als dass hier ausführlicher darüber berichtet werden könnte.

Wärme-Entwickelung bei chemischen Verbindungen.

Hess**) hat die Fortsetzung seiner Versuche über die Wärme-Entwicklung bei chemischen Verbindungen mitgetheilt (Jahresb. 1842, S. 30).

Folgende Uebersicht enthält die Mittel der Resultate von Hydraten einiger Basen, mit den drei stärkeren Mineralsäuren, worin die Zahlen die relativen Wärmequantitäten bedeuten:

*) Poggend. Ann. LII, 282.

**) Daselbst, S. 97.

	$\dddot{S} + \dot{H}$	$\ddot{\overline{N}} + 8\dot{H}$	$\overline{H}Cl + 12\dot{H}$
Kalihydrat . .	601	409	361
Natronhydrat .	605	410	368
Ammoniumoxyd	598	404	368
Kalkhydrat . .	642	451	436

Nach seiner Ansicht legen diese Zahlenresultate dar, dass alle Basen bei ihrer Verbindung *mit* derselben Säure einerlei Wärme hervorbringen. Den Ueberschuss, welchen die Kalkerde ausweist, schreibt er dem Binden von Krystallwasser zu, was jedoch, wie im letzten Jahresberichte bemerkt worden ist, nicht als eine befriedigende Erklärung anzusehen sein dürfte.

Aus diesen theoretischen Verhältnissen muss *auch folgen*, dass wenn sich Salze bei der doppelten Zersetzung einander zersetzen, keine neue Wärme entwickelt werden kann, was die Versuche ebenfalls darlegen, und diesen Umstand nennt er *Thermoneutralität*.

Dagegen ist die Wärme-Entwicklung, welche von wasserfreien Basen mit Wasser hervorgebracht wird, nicht gleich, was Hess darlegt mit Beispielen von wasserfreier Kalkerde und von Kali, geschmolzen in der Glühhitze bis zum völligen Aufhören der Entwickelung von Wasserdämpfen (wobei dasselbe aber dennoch nicht wasserfrei wird). Die Zahl, welche das Wärme-Quantum ausdrückt, wenn sich 1 Atom Kalkerde mit 1 Atom Wasser verbindet, ist 163, aber diese Zahl stieg bei dem geglühten noch wasserhaltigen Kali bis zu 323. — Hess führt nichts über den Einfluss an, welchen dieses Verhalten, nämlich die ungleich grosse Wärme-Entwickelung bei der Ver-

bindung verschiedener Basen mit Wasser, auf den vorhin angeführten Satz ausüben muss, nach welchem alle Basen mit einerlei Säure dieselbe Wärmequantität entwickeln.

Hess geht dann dazu über, auf thermischem Wege die beiden verschiedenen Vorstellungsarten von der Zusammensetzung von wasserhaltigem sauren schwefelsauren Kali zu prüfen. Ich habe dieses Salz repräsentirt als eine Verbindung von $\dot{K}\dddot{S} + \dot{\bar{H}}\dddot{S}$, d. h. als ein Doppelsalz von zwei Basen, und als $\dot{K}\dddot{S}^2 + \dot{\bar{H}}$, d. h. als ein saures Salz mit Krystallwasser, ich habe aber der ersteren Ansicht den Vorzug gegeben. Graham ist dagegen von einem anderen Gesichtspunkte ausgegangen. Es gibt eine Verbindung von $\dot{\bar{H}}^2\dddot{S}$, oder, nach Graham's Vorstellungsart von $\dot{\bar{H}}\dddot{S} + \dot{\bar{H}}$; in dieser Verbindung glaubt Graham habe $\dot{K}\dddot{S}$ das letzte Glied, $= \dot{\bar{H}}$, ausgetrieben und substituirt. Aus dem Umstande, dass mehr Wärme entwickelt wird, wenn sich $\dot{\bar{H}}\dddot{S}$ mit $\dot{K}\dddot{S}$ verbindet, als wenn es mit $\dot{\bar{H}}$ verbunden wird, folgert Hess, dass Grahams Vorstellungsart nicht richtig sein könne, und zieht die Formel $= \dot{K}\dddot{S}^2 + \dot{\bar{H}}$ vor.

Ich für mein Theil kann nicht einsehen, was hier die ungleiche Wärme-Entwicklung für oder gegen die eine oder die andere Vorstellungsart beweisen kann. Die Sache selbst ist im Ganzen dieselbe, es sind ungleiche Vergleichungen, womit sie repräsentirt wird. Nach der einen wird die Verbindung mit einer wasserhaltigen Säure verglichen, in welcher ein von den Wasser-Atomen durch ein Salz ersetzt ist, nach der zweiten

mit einem Doppelsalz, das 1 Atom Krystallwasser enthält, und es beruht ganz und gar auf der Individualität eines Jeden, ob er die eine Vergleichung natürlicher findet, als die andere.

Hess *) hat durch thermische Untersuchungen die Frage zu erforschen sich bemüht, ob wasserhaltige Sauerstoffsäuren als Wasserstoffsäuren betrachtet werden müssen, oder nicht. Durch Vergleichung der Wärmequantitäten, welche nach der einen oder andern Ansicht entwickelt werden mussten, und wobei ich in Betreff der Einzelheiten auf die Abhandlung verweisen muss, folgert Hess, dass die Ansicht, nach welcher sie als Wasserstoffsäuren betrachtet werden sollen, nicht die richtige seyn kann, weil in diesem Falle 2 Atome Wasserstoff eine grössere Verwandtschaft zu S̈ haben müssten, als zu 1 Atom Sauerstoff, während dagegen sich mit dem letzteren 4350 und mit dem ersteren nur 2604 Wärme entwickeln.

In einer spätern Abhandlung hat Hess **) die Wärme-Entwicklung von Salpetersäure mit Wasser zu bestimmen gesucht, und er ist dabei zu dem Resultat gekommen, dass die Wärme-Quantität für jedes Atom Wasser, welches sich mit $\dot{H}\dddot{N}$ verbindet, = 38,85 beträgt, also eben so viel, wie er für die wasserhaltige Schwefelsäure gefunden hat. Dies führt ihn auf die Idee von bestimmten Wärme-Aequivalenten und deren geraden Multipeln, welche bei chemischen Verbindungen entwickelt werden müssen. Ich werde wahrschein-

*) Poggend. Ann. LIII, 499.
**) Daselbst. LIII, 535.

lich Gelegenheit haben, in Zukunft auf diesen interessanten Gegenstand ausführlicher zurückzukommen, da der Verfasser eine Fortsetzung seiner Versuche versprochen hat.

In dieser Beziehung sind auch einige Untersuchungen von Andrews *) mitgetheilt worden. Derselbe hat aus seinen Versuchen 3 Hauptresultate abgeleitet:

1. *Die bei der Verbindung von Säuren und Basen entwickelte Wärme wird durch die Base und nicht durch die Säure bedingt. Ein und dieselbe Base erzeugt bei der Verbindung mit 1 Aequivalent von verschiedenen Säuren nahe dieselbe Menge von Wärme, aber verschiedene Basen erzeugen verschiedene Mengen.*

Nach einer Mittelzahl von mehreren Versuchen mit Schwefelsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure, Arseniksäure, Chlorwasserstoffsäure, Jodwasserstoffsäure, Borsäure, Oxalsäure, Essigsäure, Weinsäure, Citronensäure und Bernsteinsäure lässt sich die relative Wärme-Entwicklung von 1 Aequivalent der folgenden Basen durch die daneben stehende Zahl ausdrücken:

Kali	6,52	Ammoniak	5,52
Natron	6,48	Zinkoxyd	4,91
Baryterde	6,75	Bleioxyd	3,98
Kalkerde	7,10	Silberoxyd	3,23.
Talkerde	8,24		

Er bemerkt dabei, dass in Wasser unlösliche Basen während ihrer Auflösung Wärme absorbiren müssten und dass diese Wärmequantität unbekannt sei, dass sie aber für dieselbe Base im-

*) Poggend. Ann. LIV, 208.

mer dieselbe zu sein scheine. Die für diese Basen angegebenen Zahlen sind also niedriger, als die wahren. Man kann hinzufügen, dass die löslichen Basen bei ihrer Auflösung sich mit Wasser unter Wärme-Entwickelung verbinden, und dass also auch die Zahlen für diese viel zu klein sind, weil sie nur die Wärmequantität ausdrücken, welche von den Hydraten entwickelt wird, und nicht die, welche die Basen entwickeln würden.

Von diesem Verhalten fand er das Quecksilberoxyd und die Cyanwasserstoffsäure abweichend.

Ḣg gab mit:			CyH gab mit:		
Salpetersäure . .	1,27	Wärme	Kali . . .	1,45	Wärme
Essigsäure . . .	1,27	-	Natron . . .	1,45	-
Chlorwasserstoffs	4,65	-	Baryt . . .	1,68	-
Cyanwasserstoffs	7,10	-	Ammoniak .	0,51	-
Jodwasserstoffsäure	11,40	-	Quecksilberoxyd	7,10	-

2. *Wenn ein neutrales Salz durch Verbindung mit einem oder mehreren Atomen Säure in ein saures Salz verwandelt wird, so erfolgt keine Temperatur-Veränderung.*

3. *Wenn ein neutrales Salz durch Verbindung mit einem hinzugefügten Antheil Basis in ein basisches Salz übergeht, so ist die Verbindung mit einer Wärme-Entwickelung verbunden.*

Andrew's Versuche sind mit so verdünnten Säuren und Alkalien angestellt worden, dass bei neuem Zusatz von Wasser keine Temperatur-Veränderung mehr stattfand. Dadurch lassen sie sich nicht direct mit den Versuchen von Hess vergleichen, bei denen die Wärme mit in Rechnung gebracht ist, welche durch die chemische Verbindung mit Wasser entwickelt wird. Aber diese

Wärme kann auf den Grund von Hess's Resultaten abgezogen werden, und dann zeigt sich zwischen den Versuchen von beiden eine befriedigende Uebereinstimmung. Andrews, der nur die erste Abtheilung von Hess's Versuchen kannte, hat eine solche Vergleichung angestellt, die auf folgende Weise ausgefallen ist:

		Andrews	Hess
Schwefelsäure	Kali . .	407	406
	Natron .	413	411
	Ammoniak	352	403
Salzsäure	Kali . .	364	362
	Natron .	373	368
	Ammoniak	310	318.

Hier findet nur bei dem schwefelsauren Ammoniak ein bemerkenswerther Unterschied statt.

Im Allgemeinen dürfte über die thermischen Versuche bemerkt werden können, dass man sich zu sehr beeile, aus ihnen allgemeine Schlüsse zu ziehen, und dass durch die Erfahrung erst eine grössere Anzahl von verschiedenen Fällen gesammelt werden muss.

Ungleiches Wärme-Leitungsvermögen der Gase.

Andrews *) hat auch einige Versuche über das Vermögen verschiedener Gase, erhitzte Körper abzukühlen, angestellt. Die Versuche wurden mit einem Platindraht gemacht, der durch ein Glasrohr ging, durch welches der Strom von einem gewissen Gase geleitet wurde. Der Platindraht wurde durch Ausladung einer Daniell'schen Säule von constanter Wirkung erhitzt, und das Maass für die Temperatur von der Gasentwicklung entnommen, welche durch die von dem

*) L'Institut Nr. 379, p. 110.

Strome bewirkte Zersetzung von Schwefelsäure und Wasser an den Drähten eines sogenannten Galvanometers entstand, welche Entwicklung in demselben Verhältnisse abnimmt, wie die Temperatur in dem Drahte steigt und also in demselben Verhältnisse, als das Gas weniger wärmeleitend ist. Der Gasstrom war bei allen Gasen gleich rasch. Die folgende Uebersicht enthält die, durch die Gasquantitäten in dem Galvanometer bestimmten relativen Werthe für das ungleiche Abkühlungsvermögen der Gase.

Salzsäuregas . . .	0,958	Stickoxydgas	1,016
Schwefligsaures Gas	0,967	Stickoxydulgas	1,019
Stickgas	0,995	Sauerstoffgas	1,019
Atmosphärische Luft	1,000	Ölbildendes Gas	1,171
Kohlenoxydgas . .	1,003	Ammoniakgas	1,178
Cyangas	1,010	Wasserstoffgas	1,382.
Kohlensäuregas .	1,013		

Nach jener Bestimmungsmethode erhält man keine Zahlen, die als genau zu betrachten sind, sondern sie liefern nur einen Beweis, dass das Wärmeleitungsvermögen der Gase nicht gleich ist, und dass Wasserstoffgas am besten leitet.

Ausdehnungs-Coëfficient der Gase.

Der Ausdehnungs-Coëfficient der Luft und einiger Gase ist aufs Neue gleichzeitig von Magnus und von Regnault*) untersucht worden.

Magnus fand ihn für:

Luft	= 0,366508
Wasserstoffgas . .	= 0,365659
Kohlensäuregas .	= 0.369087
Schwefligsaures Gas	= 0,385618

*) L'Institut, Nr. 416, p. 426; Nr. 422, p. 34; Nr. 423, p. 41. Monatsbericht der K. Pr. Acad. d. Wissenschaften S. 867.

Regnault fand ihn für:

Luft	= 0,36633
Wasserstoffgas . . .	= 0, 3664
Kohlensäuregas	= 0, 3685
Stickoxydulgas . . .	= 0, 3671
Schwefligsaures Gas	= 0, 3677.

Regnault hat auch einige Versuche unter vergrössertem Druck angestellt, woraus zu folgen scheint, dass sich dadurch der Coëfficient nicht verändert.

Nach Magnus's Versuchen mit der schwefligen Säure will es scheinen, dass sich der Ausdehnungs-Coëfficient der Gase nahe an ihrem Condensationspunkte verändert. Regnault stellt dieses auf den Grund seiner Versuche in Abrede.

Der Leidenfrost'sche Versuch.

Marchand*) hat die Temperatur zu bestimmen gesucht, bei welcher in dem bekannten Leidenfrost'schen Versuche die Adhäsion zwischen dem erhitzten Körper und der darauf rotirenden Kugel eines darauf gefallenen Wassertropfens stattfindet. Die Temperatur variirt nach der ungleichen Temperatur und nach dem ungleichen Wärme-Leitungsvermögen des erhitzten Körpers. Der Versuch wurde auf die Weise angestellt, dass man den erhitzten Körper in Wasser von verschiedenen Temperaturen eintauchte. Der erhitzte Körper war hohl und von der Gestalt eines Luft-Thermometers; er wurde mit dem Finger in dem Augenblick verschlossen, wo sich die Adhäsion durch eine schwache Explosion von Wasserdämpfen zu erkennen gab.

*) Journ. f. pract. Chemie, XXIII, 137.

		Platin	Glass
Temperatur des Wassers	100⁰	120⁰	180⁰
	75	140	
	70	145	
	50	166	250
	40	178	
	35	192	
	30	210	360
	20	219	
	14	238	
	0	400	7 bis 800

Chemische Wirkungen des Lichts.

E. Becquerel *) hat gezeigt, dass die chemische Wirkung, welche von der dem violetten Ende zugekehrten Hälfte des prismatischen Farbenbildes auf Silbersalze, besonders auf Bromsilber, welches von diesen das empfindlichste ist, hervorgebracht wird, und welche in der anderen *Hälfte nicht* im geringsten Grade stattfindet, nicht allein auch in dieser, durch einen augenblicklichen Einfluss des Sonnenlichts einmal hervorgerufen, fortfährt zuzunehmen und sich auszubilden, sondern auch unter rothem Glase, welches im Uebrigen keine Wirkung auf solches Bromsilber ausübt, worauf kein Licht gefallen ist. Ein bei einem schwachen Schein von einem Wachslicht mit Bromsilber überzogenes und getrocknetes Papier wurde mit einer, mit ausgeschnittenen Figuren versehenen Pappscheibe bedeckt, eine einzige Secunde lang dem Einfluss des directen Sonnenlichts ausgesetzt, dann sogleich wieder bedeckt, in einem dunklen Zimmer hervorgezogen und in der Mitte durchgeschnitten. Die eine Hälfte davon wurde in völliger Dunkelheit verwahrt, und von der anderen Hälfte ein Theil der, dem rothen

*) Journ. für pract. Chemie XXIV, 91.

Ende zugekehrten Hälfte des Farbenbildes und der andere Theil unter rothem Glas dem Tageslichte ausgesetzt. Auf beiden schwärzten sich allmälig die, durch die Ausschnitte in der Pappscheibe vom Sonnenlichte getroffenen Stellen, aber nicht die, welche von der Pappe bedeckt gewesen waren. Der im Dunkeln verwahrte Theil hatte sich nach einer Woche noch nicht verändert. Er hat auch gefunden, dass die vom Tageslichte getroffenen Stellen allmälig hervorkommen und die Zeichnung zeigen, wenn man sie einem starken Lampenlicht aussetzt, dass sie aber, wenn man den Versuch damit lange fortsetzt, wieder verschwinden, weil sich auch das Uebrige allmälig schwärzt. Hieraus scheint also zu folgen, dass die durch die Strahlen von dem violetten Ende entstehende chemische Veränderung, einmal erregt, auch durch die Strahlen unterhalten wird, welche sie nicht zu erregen vermögen. Aus diesem Grunde nennt Becquerel die ersteren Rayons excitateurs und die letzteren Rayons continuateurs.

Lichtentwickelung bei Krystallisationen.

Ich habe in den vorhergehenden Jahresberichten der Versuche erwähnt, welche H. Rose über die Licht-Entwickelung angestellt hat, die bei der Krystallisation des schwefelsauren Kali's und der glasigen, aus einer Lösung in Salzsäure anschiessenden, arsenigen Säure stattfindet. Rose*) hat diese Versuche fortgesetzt, mit besonderer Rücksicht auf schwefelsaures Kali, um die Ursache des Umstandes zu erforschen, warum diese Lichtentwickelung zuweilen stattfindet und zuwei-

*) Poggend. Ann. LII, 443, 585.

len nicht. Das Resultat seiner Versuche besteht darin, dass schwefelsaures Kali im reinen Zustande dieses Phänomen nicht hervorbringt. Zu dieser Hervorbringung ist ein Gehalt von schwefelsaurem Natron erforderlich, welcher zwar ungleich gross sein kann, der aber immer so beschaffen sein muss, dass auf 1 Atom Natronsalz $1\frac{1}{2}$, 2 oder 3 Atome Kalisalz kommen. Es ist dazu ferner erforderlich, dass das Salz geschmolzen und darauf schnell in kochendem Wasser aufgelöst werde, worauf es unbedingt unter Lichtentwickelung anschiesst. Ein Theil der Schwefelsäure kann dabei durch die mit dieser isomorphen Säuren Chromsäure oder Selensäure substituirt sein.

Man kann 11 Theile schwefelsaures Kali mit 9 *Th.* schwefelsaurem Natron, 2 Th. schwefelsaures Kali mit 1 Th. Chlornatrium, 8 Th. schwefelsaures Kali mit 3 Th. kohlensaurem Natron, und gleiche Atomgewichte von schwefelsaurem Natron und chromsaurem oder selensaurem Kali zusammenschmelzen, und man bekommt in allen diesen Fällen ein leichter schmelzbares Salz, als schwefelsaures Kali allein, welches beim Erkalten einen glasigen Bruch behält. Wird es in kochendem Wasser bis zur Sättigung aufgelöst, so schiesst unter Lichtentwickelung ein Salz an, welches vollkommen die Form von schwefelsaurem Kali hat, welches aber als wesentlichen Bestandtheil schwefelsaures Natron enthält, wiewohl die Quantität davon nicht immer gleich gross ist, was davon herzurühren scheint, dass sich zwei isomorphe Doppelsalze bilden können, die vermischt anschiessen, welche aber beide mit Lichtentwickelung krystallisiren. Die geschmolzene Masse kann

in einem gut verschlossenen Gefässe lange Zeit aufbewahrt werden, ohne dass sie die Eigenschaft verliert, nach der Auflösung mit Lichtentwickelung anzuschiessen. Wird sie aber dem freien Wechsel der Luft ausgesetzt, so verliert sie, vermuthlich durch den Einfluss von Feuchtigkeit, diese Eigenschaft. Das frisch angeschossene Salz leuchtet im Dunkeln, wenn es mit einem harten Körper gestrichen wird. Bei der Wiederauflösung und neuen Krystallisirung entwickelt sich kein Licht, schwefelsaures Kali krystallisirt allein aus, während schwefelsaures Natron in der Lösung bleibt. Zur Bildung eines Salzes, welches mit Lichtentwickelung anschiesst, ist es im Allgemeinen erforderlich, dass die Lösung mehr schwefelsaures Natron enthält, als die Bildung dieser Krystalle erforderlich macht.

Rose glaubt, dass das Phänomen von einer isomerischen Veränderung herrühre, die das Salz im Krystallisations-Augenblicke erleide. Die glasige arsenige Säure, welche dieses Phänomen immer hervorbringt, geht dabei bestimmt in ihre andere, nicht glasige, isomerische Modification über. Beim Anschiessen des jetzt angeführten Salzes geht das schwefelsaure Natron in eine isomerische Modification über, in welcher es isomorph wird mit schwefelsaurem Kali, mit dem das gewöhnliche wasserfreie schwefelsaure Natron nicht isomorph ist. Wird dieses Salz nachher wieder aufgelöst, so geht es in seine primitive Modification zurück und man erhält bei der Krystallisation schwefelsaures Kali allein und gewöhnliches Glaubersalz. — Rose hat diesen Schluss mit Versuchen über das Feuer-Phänomen zu unterstützen

gesucht, welches gewisse Körper hervorbringen, wenn sie in einer höheren Temperatur aus dem löslichen in den unlöslichen Zustand übergehen. Er gebrauchte Chromoxyd zu diesen Versuchen, welches dieses Phänomen im hohen Grade zeigt. Als er in einem Platintiegel eine Platinkugel, die mit einer dünnen Röhre versehen war, so dass sie eine Art Luftthermometer vorstellte, mit Chromoxyd umschüttete und dann den Tiegel erhitzte, bis das Chromoxyd von dem gewöhnlichen Feuer-Phänomen durchfahren wurde, entstand keine heftigere Entwickelung von Luft aus der in eine Flüssigkeit eingeführten Oeffnung der Thermometerröhre, wie sie eine Folge des intensiven Lichtphänomens hätte sein müssen, wenn es mit einer entsprechenden Wärmeentwickelung begleitet gewesen wäre, woraus Rose den Schluss zieht, dass das Phänomen nur in einer Lichtentwickelung bestehe, bei der sich die Temperatur nicht erhöht. Dasselbe fand auch bei der Krystallisation des Salzes statt, indem ein eingesetztes Luftthermometer keine solche Schwankungen in der Temperatur anzeigte, wie sie hätten stattfinden müssen, wenn die Lichtentwickelung von einer Wärmeentwickelung begleitet gewesen wäre. Auch gab ein empfindliches Elektroskop keine Merkmahle von entwickelter freier Elektricität.

Betrachtungen über die chemische Verbindungskraft.

Mitscherlich *) hat seine Ansichten über verschiedene, in den letzten Jahren in chemischen Schriften verhandelte Phänomene, als die Substi-

*) Poggend. Ann. LII, 95. Monatsbericht der K. Preuss. Acad. der Wiss. 1841, 32 und 379.

tutionslehre, die Bildung und Natur der Aetherarten, u. s. w. mitgetheilt. Diese Darstellung enthält zwar eigentlich keine neue Thatsachen, aber die darin ausgesprochenen Ansichten zeichnen sich durch einen hohen Grad von Klarheit und Consequenz in den Begriffen vor so manchen der in neuerer Zeit in Form von angeblichen Gesetzen aufgestellten schwankenden Ideen auf eine sehr erfreuliche Weise aus. Die Arbeit gestattet keinen Auszug, ich muss daher den Leser auf die Abhandlung verweisen. Einzelne Theile daraus sollen weiter unten bei den sie betreffenden Körpern vorkommen.

Elektrische Zersetzungen in Wasser- und Alkohol-Lösungen.

A. Connel *) hat eine Reihe von Untersuchungen angestellt, deren Zweck ist, zu beweisen, dass wenn elektrische Zersetzungen in mit Wasser oder Alkohol gemachten Lösungen stattfinden, die Elektricität nur die Zersetzung von Wasser bewirke, und dass das, was ausserdem noch zersetzt wird, eine sekundäre Erscheinung wäre, entstanden durch die chemischen Verbindungen des Wasserstoffs einerseits und die des Sauerstoffs andererseits. Der Satz selbst, dass die Verbindung des Wasserstoffs mit Sauerstoff der einzige zusammengesetzte Körper sein sollte, welcher durch die Elektricität in seine Bestandtheile zerlegt werde, ist so unphilosophisch und gegen den Begriff von der Natur chemischer Verbindungen so streitend, dass man voraussehen kann, es werden dafür keine Beweise existiren. Auch sind seine, zu Gunsten dieser Ansichten angeführten Versuche alle von der Natur, dass man mit der Annahme, dass sich auch andere Körper

*) L. and. E. Phil. Mag. XVIII, 47, 241, 353.

direct zersetzen lassen, das Resultat voraussagen kann, was er erhalten hat. Der Beweis, auf welchen er die meiste Rücksicht genommen zu haben scheint, besteht darin, dass er zwei getrennte Gläser mit feuchtem Asbest verband, in das eine Wasser und in das andere die zu zersetzende Auflösung goss, und nun einen elektrischen Strom durch beide Gläser leitete, worauf sich dann von den Bestandtheilen des letzteren Glases keiner in dem ersteren zeigte, ein Verhalten, das auch stattfinden muss, so lange die Bestandtheile von dem Körper, dessen Zersetzung erwartet wird, nicht in Berührung mit dem Leiter gekommen sind, welcher in das Wasser taucht, denn die Vermuthung, dass die Bestandtheile einer Flüssigkeit von der Elektricität aufgenommen und durch eine Art unmittelbarer elektrischer Leitung durch lange Strecken von einem Liquidum transportirt würden, ist schon längst aufgegeben.

Ungleiche Form der Niederschläge.

Harting*) hat eine sehr ausgedehnte Untersuchung über die ungleiche Form der Niederschläge angestellt, so wie sie mit einem Mikroscop bestimmt werden kann, welches eine 400 bis 600fache Liniar-Vergrösserung hervorbringt.

Aus diesen Versuchen hat er folgende Resultate abgeleitet:

1. Die Niederschläge haben nicht mehr als vier Arten primitiver Formen, nämlich

a) die krystallinische, *b*) die molekuläre, *c*) die häutige und *d*) die gelatinöse. Alle anderen Formen sind secundäre, nachher aus einer von jenen entstanden.

*) Bullet. des Sc. phys. et nat. en Neerlande, 1840 p. 287.

2. Die secundären Formen werden ausgemacht von den zusammenhängenden molekulären, den flockigen, den lamellären oder molekulär-häutigen.

3. Eine tertiäre Form entsteht aus der Vereinigung zu granulären Massen.

4. Ein und dieselbe Verbindung kann unter ungleichen Umständen bei der Fällung in ungleicher Form gefällt werden.

5. Die Krystallisation des Niederschlags ist immer ein primitiver Act.

6. Die Erhöhung der Temperatur befördert immer die Neigung, krystallinische Niederschläge zu bilden.

7. Die Krystalle in diesen werden um so grösser, je concentrirter die Lösungen sind.

8. Aus einem langsam und mit Unterbrechungen entstehenden Niederschlag bilden sich grössere Krystalle, aber diese Krystalle bilden sich nur dann, wenn der auf diese Weise entstehende Niederschlag primitiv krystallinisch ist.

9. Die Gestalt der kleinsten Theilchen, welche den molekulären Niederschlag bilden, kann niemals mit völliger Sicherheit bestimmt werden, aber in einigen Fällen scheint sie kugelförmig zu sein.

10. Die Moleküle solcher Niederschläge haben keinen grossen Durchmesser.

11. In gewissen Niederschlägen, z. B. in denen des Schwefels, entsteht die von Brown entdeckte molekuläre Bewegung; diese wird von zwei Kräften hervorgebracht, nämlich von einer attractiven und einer repulsiven; sie ist um so stärker, je mehr die erste Kraft von der letzten über-

troffen wird. Diese Kraft gehört auch den kleinsten, unter dem Mikroskope wahrnehmbaren Molekülen an.

12. Eine grosse Anzahl von Niederschlägen besteht aus völlig durchsichtigen, biegsamen und gefalteten Häuten, welche unter günstigen Umständen die Gestalt von Kapseln oder Blasen annehmen können.

13. Diese Häute fangen nach einer Weile an trübe zu werden, indem sich Moleküle bilden, und dann entstehen die häutig-molekulären Niederschläge.

14. Die Niederschläge werden auf zweierlei Weise flockig, entweder durch Vereinigung der Moleküle in einem molekulären Niederschlag, oder durch den Uebergang eines häutigen Niederschlags zu einem molekulären.

15. Gelatinöse Niederschläge entstehen seltener. Sie haben keine deutliche Merkmahle von Molekülen und erleiden keine Veränderung.

16. Die granuläre Form ist die letzte Metamorphose der Niederschläge.

17. Die Granulirung bildet sich gewöhnlich im Innern der Flocken, und sie entsteht durch die Vereinigung von mehreren Molekülen. Die Körner haben die Gestalt von Kugeln, Ellipsoiden, oder sie sind unregelmässig, häufig haben sie einen Kern. Die Zeit, welche für die Granulirung erforderlich ist, ist sehr verschieden; zuweilen bedarf sie nur weniger Augenblicke, und in anderen Fällen mehrere Tage. Eine höhere Temperatur beschleunigt sie.

18. Der einzige Unterschied, welcher zwischen den ungleichen Graden der Metamorphose dieser

Niederschläge stattfindet, besteht in einer wahrscheinlich mechanischen Ausscheidung von Wasser.

19. Alle diese Metamorphosen lassen sich nur durch Attraction zwischen den Molekülen erklären.

Ueber denselben Gegenstand hat auch Marchand*) einige Beobachtungen gemacht. Die nicht krystallinischen Niederschläge zeigen sich bestehend aus kleinen Kugeln, welche sich häufig perlschnurähnlich aneinanderreihen, ganz so wie organische Niederschläge, so dass sie im Ansehen nicht von diesen unterschieden werden können.

Marchand widerspricht bestimmt dem fünften Satze von Harting, nach welchem sich nämlich kein Niederschlag, welcher nicht primitiv krystallinisch ist, in Krystalle verwandelt. Er hat das chlorisatinsaure Bleioxyd unter dem Mikroscope betrachtet und gefunden, dass es in Gestalt von gelben Kugeln niederfällt, die sich in kurzer Zeit in hochrothe mikroscopische Krystalle verwandeln. Man sieht während der Bildung derselben keine Art von Bewegung an den Kugeln, aber zwischen jeder angefangenen Gruppe von feinen Krystallen und dem noch unkrystallisirten Theil einen kleinen Abstand, in welchem die Flüssigkeit frei von Kugeln oder Krystallen ist. Dasselbe Phänomen findet auch bei dem chlorisatinsauren Kupferoxyd statt. Aber diese Veränderungen können, wie auch Marchand anführt, isomerische Uebergänge sein, gleichwie der Uebergang des Quecksilberjodids aus dem Gelben ins Rothe.

Abstumpfungsflächen an Krystallen.

Marchand hat ausserdem die Bildung der

*) Journ. f. pract. Chemie, XXIII, 460.

Krystalle von saurem chromsaurem Kali und schwefelsaurem Kupferoxyd unter dem Mikroscope beobachtet und hat gefunden, dass sich an einem hinzugekommenen schon vollkommenen kleinen Krystall keine Abstumpfungsflächen allmälig bilden, sondern dass umgekehrt viele und im Verhältniss zum Volum des Krystalls grosse Abstumpfungsflächen an denjenigen Krystall-Embryonen getroffen werden, von denen er es für wahrscheinlich hält, dass sie von der Zusammenlegung mehrerer Embryonen von ungleicher Ausbildung herrühren. Während der Krystall dann auswächst, verkleinern sich die Abstumpfungsflächen und verschwinden zuletzt gänzlich.

Metalloide und deren binäre Verbindungen. *Sauerstoff.* Specifisches Gewicht des Sauerstoffgases.

Bei den Versuchen des Baron F. Wrede, welche durch die Bestimmung des genauen Atomgewichts des Kohlenstoffs veranlasst wurden, hat derselbe auch das specifische Gewicht des Sauerstoffgases einer neuen Prüfung unterworfen, wobei er es auf das Genaueste so gefunden hat, wie es schon von de Saussure angegeben worden ist. Derselbe hatte 1,10562 und Baron Wrede hat 1,1052 gefunden, was das von Dulong und mir gefundene um 0,0026, und das von Biot und Arago angegebene um 0,00219 übersteigt. Als Augenzeuge von der Gewissenhaftigkeit, mit welcher Baron Wrede die Versuche ausgeführt hat, und von der Sorgfalt, mit der derselbe alle zu Beobachtungsfehlern führende Umstände aufzusuchen und zu vermeiden wusste, zweifele ich nicht an der Richtigkeit des von Baron Wrede angegebenen Resultats. Aber dieses hat seitdem noch eine wei-

*) Poggend. Ann. LIII, 398. Ann. de Ch. et de Phys. III, 257.

tere Bestätigung erhalten durch wenig abweichende Wägungs-Versuche, angestellt von Dumas und Boussingault, nämlich:

erster Versuch = 1,1055
zweiter Versuch = 1,1057
dritter Versuch = 1,1058
Mittelzahl = 1,1057,

oder auf das Genaueste dieselbe Zahl, welche Baron Wrede gefunden hat.

Stickstoff. Specifisches Gewicht des Stickgases. Dumas*) und Boussingault haben ausserdem das specifische Gewicht des Stickgases bestimmt, wozu sie das anwandten, was aus atmosphärischer Luft erhalten wurde, nachdem aus dieser der Sauerstoff durch mit Schwefelsäure befeuchtetes Kupfer, und Kohlensäure und Wasser durch Kalihydrat abgeschieden worden ist. Sie fanden beim

ersten Versuch 0,970
zweiten Versuch 0,972
dritten Versuch 0,974
Mittelzahl = 0,972,

welche um 0,004 kleiner ist, wie die, welche von Dulong und mir für das Stickgas gefunden worden ist, welches wir aus Ammoniak durch Chlor entwickelt hatten.

Wird nach den angeführten specifischen Gewichten von Sauerstoffgas und Stickgas das Atomgewicht des letzteren berechnet, so erhält man 87,908, anstatt 88,518, wie wir es bisher angenommen haben.

Atomgewicht des Stickstoffs. L. Svanberg**) hat dasselbe niedriger gefunden bei Versuchen, die er zur genauen Be-

*) Daselbst, p. 399.

**) Privatim mitgetheilt.

stimmung des Bleioxydgehalts in wasserfreiem salpetersauren Bleioxyd anstellte; wobei der Rest N^2O^5 ein Mittel an die Hand gab, das Atomgewicht des Stickstoffs nach dem des Bleioxyds zu berechnen, nämlich

100 Th. salpetersaures Bleioxyd gaben:

67,4030	Bleioxyd,	N=87,1210
67,4036		87,1395
67,4043		87,1780
67,3956		87,3190.

Diese Zahlen stimmen sehr gut überein.

Relative Menge von Sauerstoff u. Stickstoff in der atmosphärischen Luft.

Ueber den Sauerstoffgehalt der atmosphärischen Luft sind mehrere Untersuchungen mitgetheilt worden. Dumas*) und Boussingault haben eine neue *Methode* zur Bestimmung des Sauerstoffgehalts der Luft versucht, die darin besteht, dass sie Luft durch ein glühendes Rohr treiben, welches mit aus dem Oxyd durch Wasserstoffgas reducirtem Kupfer gefüllt ist. Dabei nimmt das Kupfer den Sauerstoff so vollständig auf, dass das Kupfer in dem letzten Theile des Rohrs vollkommen metallisch und glänzend bleibt. Die Luft wird zuerst durch ein genau gewogenes Rohr geleitet, welches mit Kalihydrat gefüllt ist, um aus ihr Kohlensäure und Wasserstoff wegzunehmen, und dann durch das mit Kupfer gefüllte Rohr. Dieses war gewogen und mit Hähnen versehen, so dass es verschlossen werden konnte. Beim Ausgang des Gases war ein luftleerer und gewogener Glasballon angeschraubt. Zuerst wurde das Rohr bis zum Glühen erhitzt,

*) Poggend. Ann. LIII, 391. Ann. de Ch. et de Phys. III, 257.

wobei der Hahn, durch welchen die Luft eintreten sollte, offen gehalten wurde, und nachdem der Sauerstoff von dem Kupfer in dem Rohr aufgenommen worden war, wurde der Hahn des Ballons geöffnet, der nun langsam das Stickgas aus dem Rohr einsog, welches durch von Aussen einströmende Luft wieder ersetzt wurde. Sobald auf diese Weise die Dichtigkeit in dem Ballon wieder hergestellt war, wurden alle Hähne zugeschraubt, der Ballon von dem Rohr abgenommen, und das letztere erkalten gelassen. Der Ballon wurde unter Beachtung der gewöhnlichen Vorsichtsmassregeln bei Wägungen der Gase gewogen. Was er nun mehr als im ausgepumpten Zustande wog, war Stickgas. Darauf wurde auch das Rohr gewogen. Dann wurde das Stickgas ausgepumpt und das Rohr luftleer wieder gewogen, wobei das Gewicht des darin eingeschlossenen Stickgases erhalten wurde. Was das Rohr nun mehr als vor der Operation luftleer und mit Kupfer gefüllt wog, war das Gewicht des von dem Kupfer aufgenommenen Sauerstoffs. Durch Vergleichung beider Gewichte wurde die Zusammensetzung der Luft nach Gewichten erhalten. Sie war bei 7 Versuchen folgende:

22,92	22,92	23,03	23,09	23,03	23,04	23,015
77,08	77,08	76,97	76,91	76,97	76,96	76,985,

und die Resultate waren gleich, ob es regnete oder ob es heiteres Wetter war. Die Versuche wurden im April angestellt. Nimmt man nun als eine Mittelzahl 23,01 an, und reducirt diese auf Volumen nach den angegebenen specif. Gewichten, so wird die Zusammensetzung im Volum

$\frac{23,01}{1,1057} = 20,81$ Sauerstoffgas und $\frac{76,99}{0,972} = 79,19$ Stickgas, ein Resultat, welches den Umstand darbietet, dass wenn die Gewichte dieser, nach den angeführten specif. Gewichten berechneten Volumen zusammengelegt werden, das specif. Gewicht der Luft = 1.000 erhalten wird *).

Die hier erhaltenen Resultate sind ganz dieselben, welche im Allgemeinen eudiometrische Versuche ergeben haben, insbesondere die von Brunner, welcher Phosphor zur Aufnahme des Sauerstoffs angewandt hat (Jahresb. 1835, S. 105). Vergleicht man das Maximum und Minimum von Dumas's und Boussingault's Versuchen, so ergibt sich in dem specif. Gewicht der Luft ein Unterschied von 0,17, welcher allerdings gross genug ist, um den Wunsch zu veranlassen, dass eine Methode gefunden werde, welche geringere Abweichungen gibt, und welche weniger grossartige Apparate erforderlich macht. Brunner's einfache Methode, welche unvergleichbar leichter ausführbar ist, scheint eine völlig eben so grosse Sicherheit zu gewähren.

---

*) Wiewohl dies die äusserste Controle für die Richtigkeit sowohl des specifischen Gewichts der Gase, als auch der Zusammensetzung der Luft zu sein scheint, so verhält es sich doch nicht so in der Wirklichkeit; denn wenn das specifische Gewicht des Stickgases = 0,971 ist, wie es ihre Versuche ergeben haben, und welches dem von Dulong und mir gefundenen specif. Gewicht nahe kömmt, so muss der relative Sauerstoffgasgehalt ein wenig danach ausgeglichen werden, allerdings immer in den Grenzen des Resultats der Versuche, aber doch so, dass dies nicht als ein Beweis angesehen werden kann, dass alle Theile ihre völlige Präcision erreicht haben.

Dumas und **Boussingault** haben in Erwägung gezogen, ob der Sauerstoff der Luft für den grossen Verbrauch, welcher davon bei den Oxydationsprocessen, besonders der Kohle, unaufhörlich stattfindet, ausreiche, ohne dass er ihr auf eine andere Weise wieder ersetzt werde, als durch die Kohlensäure, welche durch die grünen Theile der Pflanzen im Sonnenschein zersetzt wird, unter Aufnahme des Kohlenstoffs und Abscheidung des Sauerstoffs in Gasform. Dabei hat es sich durch eine Berechnung des, aus der mittleren Barometerhöhe abgeleiteten Gewichts der Atmosphäre gezeigt, dass das Gewicht des Sauerstoffs gleich ist dem Gewicht von 134000 Cuben Kupfer, ein jeder Cubus von 1 Kilometer (d. h. 3368,1 schwed. Fuss) Basis, aber davon verzehrt das ganze Menschengeschlecht, angenommen zu 1000 Mill., nach den über das Athmen angestellten Versuchen in 1 Jahrhundert nicht mehr Sauerstoff, als dem Gewicht von $4\frac{3}{4}$ bis 5 solcher Cuben entspricht. Nimmt man ferner die übrigen Sauerstoff-Consumtionen durch Thiere, Verbrennungen und Verwesung vier Mal so gross an, so beträgt der Verbrauch des Sauerstoffs auf 100 Jahre 18 bis 20 solcher Cuben, d. h. höchstens $\frac{20}{134000}$ von dem Sauerstoffgehalt der Atmosphäre. Würde also der Sauerstoffgehalt der Luft nicht wieder ersetzt, sondern befände sich derselbe in steter Abnahme, so würden doch viele Jahrhunderte darauf hingehen, ehe der Unterschied so gross geworden wäre, dass er sich bei dem Grade von Genauigkeit, welchen die jetzigen eudiometrischen Versuche gewähren, mit einiger Sicherheit zu erkennen geben könnte; denn aus der angeführten

Rechnung würde folgen, dass wenn vor 3000 Jahren völlig sichere eudiometrische Versuche angestellt worden wären, und wenn der Sauerstoffgasgehalt der Luft in dem eben angeführten Verhältnisse unaufhörlich abgenommen hätte, er doch nicht höher als auf 3 Tausendtheile von dem Volum der Luft gestiegen sein würde, eine Quantität, bis zu der sich bei unseren eudiometrischen Versuchen, gegenwärtig noch, nicht selten die Beobachtungs-Fehler belaufen. Die Frage ist jedoch mehr ein Curiosum, als wichtig. Wir wissen, dass die Vegetation Kohlensäure sowohl im Wasser als in der Luft zersetzt, den Kohlenstoff derselben aufnimmt und den Sauerstoff daraus gasförmig entwickelt, und dass sich die Grösse dieser Zersetzung nach der Quantität der Kohlensäure vermehrt und vermindert. Es ist also klar, dass dieser Process den Kohlensäure- und Sauerstoffgas-Gehalt in der Luft regulirt. Denn wenn die Luft in 3000 Jahren $\frac{3}{1000}$ ihres Volums an Sauerstoffgas verloren hätte, so würde sich dieser dem grössten Theil nach als Kohlensäuregas darin wiederfinden, aber sie enthält von diesem nach einer Mittelzahl noch nicht völlig 1½ Tausendtheil.

Dumas und Boussingault haben nun der französischen Academie der Wissenschaften den Vorschlag gemacht, die Anstellung eudiometrischer Versuche gleichzeitig an mehreren Orten Frankreichs, in Neapel, Genf, London, Brüssel, Stockholm, Copenhagen u. s. w., anordnen zu wollen, in der Art, dass der Sauerstoff durch Wägung und der Stickstoff durch Messung nach Brunner's Methode bestimmt werde. Was die für diesen Zweck gewählte Commission darauf

geantwortet hat oder antworten wird, ist mir noch unbekannt; aber sicher ist es, dass durch diese correspondirende gleichzeitige Eudiometrie die Frage, ob der Sauerstoffgasgehalt der Luft abnimmt, nicht gelöst werden kann. Man kann dadurch nur zu dem Resultat gelangen, dass die Zusammensetzung der Atmosphäre überall, wo sie sich nicht eingeschlossen findet, gleich ist, was auch schon im Voraus als entschieden angesehen werden kann, weil dies alle Versuche beweisen, und weil dies aus der Diffusibilität der Gase a priori vorausgesehen werden kann. Zur Beantwortung der Hauptfrage über die Veränderlichkeit des Sauerstoffgasgehalts der Luft sind Versuche erforderlich, die einige Jahrtausende hindurch, zwei oder drei Mal in jedem Jahrtausend angestellt werden müssen, gleichgültig, wo sie angestellt werden. Aber diese Mühe scheint überflüssig zu sein, weil sich die Frage als vollkommen gelöst darstellt, wenn man die Quantität von Kohlensäure, welche in der Luft wirklich enthalten ist, mit der vergleicht, welche sie enthalten müsste, wenn sich für jedes Jahrtausend $\frac{8}{1000}$ von dem Sauerstoffgehalt der Luft in Kohlensäuregas verwandelte, ohne aus dieser wieder hergestellt zu werden.

In derselben Beziehung sind auch Versuche von Verver *) angestellt worden. Derselbe hat eine weit grössere Anzahl von Versuchen ausgeführt und ausserdem den Gehalt an Wasser, Kohlensäure und brennbaren gasförmigen Bestandtheilen der Luft bestimmt. Die Versuche über

*) Bullet. de Sc. ph. et Nat. en Neerlande, 1840, p. 191.

den Gehalt an Wasser, Kohlensäure und Sauerstoffgas wurden nach Brunners Methode gemacht. Diese Versuche scheinen sowohl mit Geschicklichkeit als auch mit Sorgfalt ausgeführt worden zu sein. Den Sauerstoffgehalt einer Luft, die von Wasser und Kohlensäure befreit worden war, fand Verver nach einer Mittelzahl von 45 Versuchen = 20,864 Volumtheilen *). Die Versuche sind im Mai und August 1838 angestellt worden. Das niedrigste Resultat war = 20,60 und das höchste = 21,1. Aber diese beiden weichen sehr von den übrigen ab, denn 9 Versuche geben ein wenig mehr als 21 und 35 Versuche variirten zwischen 20,7 und 20,9.

Den Wassergehalt von 1000 Th. Luft fand er nach einer Mittelzahl von 50 Versuchen = 8,47 Th., das grösste Resultat war = 10,18 und das niedrigste = 6,1. In Rücksicht auf die Zeit zeigte sich der Wassergehalt Vormittags oder bis 2 Uhr Nachmittags nach einer Mittelzahl = 7,97 und von 2 Uhr an bis Abends = 8,85. Zur Absorption des Wassers wurde die Luft durch ein mit kaustischem Kalk gefülltes, gewogenes Rohr geleitet.

Der Kohlensäuregas-Gehalt, welcher durch Absorption in einem mit kaustischem Kalk gefüllten Rohr bestimmt wurde, betrug auf 1000 Volumtheile Luft nach einer Mittelzahl von 90 Versuchen = 0,4188 Vol. Th. Das Maximum = 0,505 und das Minimum = 0,351. Bei Regenwetter war der Kohlensäuregas-Gehalt stets geringer. Während der Nacht war der Kohlensäuregehalt grösser als am Tage nach einer Mittelzahl um 0,0399,

*) Brunner's Mittelzahl war = 20,915.

und dieser Unterschied in dem Kohlensäuregehalt der Luft bei Nacht und bei Tage ist viel grösser im Juli, wo sich die Vegetation in völligem Flor befindet, er wird im September und October allmälig geringer, und ist im November am geringsten.

Den Kohlensäuregehalt einer Luft, worin er Frösche in einem verschlossenen Gefässe 3 bis 4 Tage lang hatte athmen gelassen, fand er = 1,4 bis 1,6 Volumtheile auf 1000 V. Th. Luft.

Um den Gehalt an brennbaren gasförmigen Stoffen in der Luft zu bestimmen, wandte Verver die Methode von Boussingault (Jahresb. 1836, S. 186) an, und leitete die vorher getrocknete und von Kohlensäure befreite Luft durch ein glühendes Rohr, welches mit Kupferfeilspänen gefüllt war, die vorher durch längere Zeit unterhaltenes Glühen in der Luft auf der Oberfläche oxydirt worden waren. Dabei werden die brennbaren Einmischungen der Luft verbrannt, so dass Wasser und Kohlensäure aufgesammelt werden können. Verver hat das Resultat seiner Versuche auf Volumen reducirt, und zwar den Wasserstoff auf Wasserstoffgas und den Kohlenstoff auf das theoretische Gasvolum. Von 1000 Th. Luft gaben 16 Versuche den Wasserstoff nach einer Mittelzahl = 0,148 Volumtheile Wasserstoffgas, mit einem Minimum von 0,092 und einem Maximum von 0,22, und 14 Versuche den Kohlenstoffgehalt = 0,144 Th., mit einem Minimum von 0,104 und einem Maximum von 0,173. In Rücksicht auf die Form, in welcher diese Stoffe in der Luft enthalten sind, so kann keine sichere Vermuthung aufgestellt werden; der Wasserstoff kann darin vorkommen theils als Wasserstoffgas,

theils als Ammoniakgas, theils als Kohlenwasserstoffgas und theils in Form von darin abgedunsteten organischen Oxyden, der Kohlenstoff als Kohlenoxydgas und in den eben erwähnten organischen Verbindungen.

Die Untersuchung dieser letzteren Einmischungen der Luft verdient, wenn sie einmal möglich ist, häufiger wiederholt, als es bis jetzt geschehen ist, zu werden und zwar unter ungleichen Umständen und zu verschiedenen Jahreszeiten.

Luft in den Poren des Schnees.

Boussingault*) hat die Luft untersucht, welche sich aus den Poren des schmelzenden Schnees entwickelt. Es ist eine alte Erfahrung, die auch durch seine Versuche bestätigt wird, dass diese Luft nicht mehr als 17 bis 18 Volum-Proc. Sauerstoffgas enthält. Dies hat sich nun als ein Beobachtungsfehler herausgestellt, der davon herrührt, dass die Luft in dem geschmolzenen Wasser 31 bis 32 Proc. Sauerstoffgas enthält, so dass, wenn diese beiden Luftarten zusammen gerechnet werden, eine Luft erhalten wird, die 20,79 Proc. Sauerstoffgas enthält. Dies findet sowohl bei dem Schnee von den höchsten Gebirgen als bei dem von dem Niveau des Meeres statt.

Luft aus den Gruben zu Cornwall.

Moyle**) hat die Zusammensetzung der Luft aus verschiedenen Gruben zu Cornwall untersucht. Die Absorption des Sauerstoffs geschah theils nach Dalton's Methode mit Schwefelcalcium, theils mit Stickoxydgas, wobei immer dieselbe Luft angewandt wurde. Dabei hat es sich gezeigt, dass sie weniger sauerstoffhaltig und kohlensäurereicher

*) Ann. de Ch. et de Phys. I, 354.
**) L. and E. Phil. Mag. XIX, 357.

ist, als die Luft über der Erde, varirend zwischen 14,5 und 18,5 Volumprocenten Sauerstoffgas. Die Mittelzahl ist:

Stickgas . .	82,848
Sauerstoffgas .	17,067
Kohlensäuregas	0,085

Wiewohl diese Luft also doppelt so viel Kohlensäure enthält, wie die über der Erde, so entspricht doch der Sauerstoff, welcher in dem vermehrten Kohlensäuregehalt enthalten ist, einem sehr geringen Bruch von dem, welcher in der Luft fehlt, so dass dieser also in nicht gasförmigen Verbindungen zurückgeblieben sein muss, und vermuthlich von den der Luft zugänglichen Schwefelmetallen aufgenommen worden ist.

Absorption des Stickgases bei der Cyanbildung.

Im vorigen Jahresberichte, S. 80, erwähnte ich eines Versuchs, welcher darzulegen schien, dass Kohle in Verbindung mit Alkali eine Art von Verbrennung, sit venia verbo, auf Kosten des Stickstoffs erleiden kann, wobei jedoch nicht bestimmt worden war, ob nicht ein Gehalt an Stickstoff in der angewandten Kohle einen wesentlichen Einfluss auf die Hervorbringung des Resultats ausgeübt haben konnte. Diese Frage ist nun der Gegenstand einer Untersuchung von Fownes *) gewesen. Derselbe hat Kohle von Zucker und ein durch gelindes Glühen des Bicarbonats dargestelltes kohlensaures Kali angewandt, die gut vermischt und in einem Rohr geglüht wurden, durch welches Stickgas geleitet wurde. Im Anfange der Operation entwickelte sich viel Kohlen-

*) L'Institut Nr. 413, p. 406.

oxydgas, wobei das Kali kaustisch wurde, aber die Entwickelung desselben nahm nachher allmälig ab, und das aus dem Rohr kommende Gas war grösstentheils Stickgas. Nach Beendigung des Versuchs war die Masse zusammengesintert, porös und schwarz, sie enthielt Cyankalium, dessen Cyan ausgefällt wurde und 11,5 bis 12,5 Procent von der zu dem Versuche angewandten Kohle ausmachte. In der Weissglühhitze wird noch mehr Stickstoff absorbirt, als beim gelinden Glühen. Mit Natron bildet sich auf diese Weise auch Cyan, aber bei Weitem nicht so viel und auch nicht so schnell. Diese Versuche setzen es also ausser allen Zweifel, dass bei der Cyanbildung aus Kohle mit Alkali viel Stickstoff aus der Luft aufgenommen wird, wenn diese dabei freien Zutritt hat, was ein in wissenschaftlicher Beziehung sehr merkwürdiger Umstand ist. Fownes bemerkt, dass schon Desfosses, vor Thompson, dieses Verhalten dargelegt habe, was aber damals nicht beachtet wurde.

Salpetrige Säure.

Die von Fritzsche gemachten Erfahrungen über die salpetrige Säure, welche ich im letzten Jahresber. S. 42, anführte, sind durch wichtige Beobachtungen von Peligot*) vermehrt worden. Derselbe leitete Stickoxydgas zuerst durch Kalilauge, um es von darin abgedunsteter Salpetersäure völlig zu befreien, darauf über geschmolzene Phosphorsäure, um es zu trocknen, und nun in trocknes Sauerstoffgas auf die Weise, dass sich beide Gase in einem, von Aussen abgekühlten Glasrohr einan-

*) Journ. f. pract. Chemie, XXIII, 304. Ann. de Ch. et de Phys. II, 58.

der begegneten. Die Verbindung condensirte sich unter — 9° zu einem farblosen Körper, der durchsichtige Prismen bildete und zufolge der damit angestellten Analyse, wobei er über glühendes Kupfer geleitet wurde, 30,4 Proc. Stickstoff enthielt, so dass er also der Formel $\ddddot{\bar{N}}$ oder $\ddot{\bar{N}} + \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{N}}$ entspricht*). Peligot gibt an, dass dies die einzige Verbindung sei, welche aus den vollkommen trocknen Gasen gebildet wird. Aber dies Verhalten wird durch eine sehr geringe Menge von Feuchtigkeit abgeändert, so dass man jene Verbindung nur im Anfange der Operation erhält, so lange nämlich, als das Gas von der Phosphorsäure vollkommen ausgetrocknet werden kann. Diese krystallisirte Verbindung schmilzt bei — 9°, und ist sie einmal geschmolzen, so erstarret sie hernach nicht wieder bei — 17°. Sie kocht bei + 22°.

Die von Dulong beschriebene, durch trockne Destillation des salpetersauren Bleioxyds erhaltene, noch bei + 18° flüssige Verbindung scheint sich in demselben Zustande zu befinden. Ist das Salz vorher so vollkommen wie möglich ausgetrocknet, so bekommt man im Anfange der Destillation in einer abgekühlten Vorlage eine flüssige Verbindung; wird aber dann die Vorlage gewechselt und

*) So betrachtet sie Peligot. Aber in Rücksicht auf das, was wir jetzt über die Verbindungen der Säuren mit Stickoxyd wissen, besonders der Schwefelsäure, welche $= \ddot{\bar{N}}\dddot{S}^2$ ist, so ist es wohl am wahrscheinlichsten, sie für $\ddot{\bar{N}}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{N}}^2$ zu halten, wie ich bereits im letzten Jahresberichte (1841, S. 48) bemerkt habe.

diese bis — 9° abgekühlt, so condensirt sich darin die farblose, krystallisirte Verbindung.

Die Säure, welche bei der Behandlung der Stärke mit Salpetersäure erhalten wird, wenn man das Uebergehende in einer abgekühlten Vorlage condensirt, gibt bei der Rectification anfänglich eine grüne Flüssigkeit, welche bei + 10° kocht, und 30,8 Proc. Stickstoff enthält. Sie ist ebenfalls dieselbe Verbindung. Man erhält diese auch im Anfange bei der Destillation der rothen concentrirten Salpetersäure, und bei der Destillation einer mit Stickoxydgas gesättigten Salpetersäure.

Peligot hält es für wahrscheinlich, dass die salpetrige Säure allein erhalten werden kann, wenn man eine grosse Menge von dieser Flüssigkeit der Destillation unterwirft, und das, was davon zuerst übergeht, für sich in einer abgekühlten Vorlage aufsammelt, weil er bei einer solchen Destillation einer kleineren Quantität ein blaues Destillat erhalten hat, dessen Kochpunkt — 2° war, und welches 33 Procent Stickstoff enthielt. Die reine salpetrige Säure enthält 37,1 Proc. Stickstoff. Er glaubt, dass die salpetrige Säure blau gefärbt sei, und dass die grüne Farbe von dem Blau der salpetrigen Säure und dem Gelb der höheren Sauerstoffverbindung herrühre. Lässt man durch die vorhin erwähnte geschmolzene Verbindung in einem Liebig'schen Rohr Stickoxydgas durchgehen, so wird dieses eingesogen, die Flüssigkeit färbt sich zuerst grün und dann grünblau, aber rein blau hat er sie nicht erhalten, wie lange er auch die Einwirkung des Stickoxydgases fortsetzte. Dabei hat sich dann der grösste Theil der Verbindung in salpetrige Säure verwandelt, dadurch,

sich bildende salpetersaure Bleioxyd ist unlöslich in der Säure, so dass diese nicht bleihaltig wird.

Kuhlmann *) hat gezeigt, dass durch Vermischung von 1 Atomgewicht wasserfreier Schwefelsäure mit 1 Atomgewicht einer Salpetersäure von 1,52 specif. Gewicht, d. h. $\dot{H}\ddot{\ddot{N}}$, und Destillirung des Gemisches eine rothe Säure erhalten wird, welche überdestillirt, und dass der Rückstand bei Fortsetzung der Destillation im Retortenhalse zu farblosen Krystallen von $\ddot{N}\dddot{S}^2$ anschiesst. Fluorborgas soll bei der Absorption von Salpetersäure von 1,52 und Erhitzung des Gemisches eine ähnliche Verbindung mit Stickoxyd bilden. Auch Zinnchlorid absorbirt das trockne Gas und gibt eine Verbindung, die bei der Sublimation Krystalle liefert, und woraus Wasser das Stickgas austreibt.

Schwefel. Ungleicher allotropischer Zustand desselben.

Ich erwähnte im Jahresbericht 1841, S. 52, der verschiedenen Versuche, welche Frankenheim über den ungleichen allotropischen Zustand des Schwefels angestellt hatte. Dieses Verhalten ist seitdem der Gegenstand einer ausführlicheren Untersuchung von Th. Scheerer **) und Marchand gewesen. Sie haben gezeigt, dass der Schwefel, wenn er nach dem Schmelzen krystallisirt, in braunen, durchsichtigen Krystallen anschiesst, die sehr bald, besonders wenn man schüttelt, stösst oder reibt, gelb und undurchsichtig werden. Diese Veränderung besteht in einem Uebergange aus einem allotropischen Zustande in einen andern. Ihre Versuche sind dar-

*) Ann. de Ch. et de Phys. I, 116.

**) N. Journ. für pract. Chemie, XXIV, 129.

auf gerichtet gewesen zu zeigen, dass dieser Uebergang mit einer Veränderung in der Krystallform, im specif. Gewicht und in der specif. Wärme begleitet wird. In Rücksicht auf die Schwierigkeiten, welche sich bei dieser Untersuchung der Erreichung präciser Resultate entgegenstellten, so wie auch in Betreff der gut ausgedachten Auswege, um diese Schwierigkeiten zu überwinden, muss ich auf die Abhandlung verweisen. Die Resultate, zu welchen sie gekommen, sind folgende:

Die braunen durchsichtigen Krystalle besitzen die Form, welche bereits Mitscherlich an den Krystallen des erstarrenden Schwefels bestimmt hat, und sie verändert sich bei ihrem Gelb- und Undurchsichtigwerden nicht. Ihr specif. Gewicht im durchsichtigen Zustande ist = 1,982. Die gelben Krystalle, welche sich aus der Auflösung des Schwefels in Schwefelkohlenstoff absetzen, und deren Form Mitscherlich ebenfalls bestimmt hat, besitzen ein specif. Gewicht = 2,0454. Wenn die braunen Krystalle in den gelben und undurchsichtigen Zustand übergehen, so geschieht dies mit Wärme-Entwickelung, und die specif. Wärme der durchsichtigen Krystalle verhält sich zu der specif. Wärme der gelbgewordenen = 1,021 : 1. Die Krystalle erleiden bei ihrem Gelbwerden eine Verdichtung um 1,35 Procent ihres Volums, und sie bestehen dann aus einem Aggregat von krystallinischen Molekülen, die der Krystallvarietät angehört, welche 2,0454 specif. Gewicht besitzt, welches auch die Krystalle haben, nachdem sie in den allotropischen Zustand übergegangen sind, in welchem sie aus einer Art Afterkrystallen bestehen, gleichwie uns dies bei verschiedenen di-

morphen Krystallen bekannt ist, die ohne äussere Veränderung aus einer isomerischen Modification in eine andere übergehen.

Die natürlichen Krystalle des Schwefels, welche dieselbe Form wie die aus Schwefelkohlenstoff angeschossenen haben, besitzen 2,066 specif. Gewicht. Dieses grössere specif. Gewicht betrachten sie als von fremder Einmischung abhängig. Dies ist möglich, aber man erhält diese Krystalle zuweilen so rein, und dann gewöhnlich durchsichtig, dass sie beim Verbrennen auf Platinblech nichts Sichtbares zurücklassen.

Der weiche Schwefel, Frankenheims Modification $= S\gamma$, hat nach ihrer Bestimmung ein specif. Gewicht $= 1,957$. Den Erstarrungspunkt des Schwefels geben sie zu $+ 111^{0},5$ an. Frankenheim fand ihn $= + 112^{0},2$. Der Unterschied kann auf einem Thermometerfehler beruhen.

Regnault*) hat gefunden, dass der sogenannte weiche Schwefel beim Erhitzen in einem Gefäss, durch welches der Dampf von kochendem Wasser geleitet wurde, und dessen Temperatur also nicht höher als $+100^{0}$ werden konnte, auf einem hinein gesteckten Thermometer eine gleichförmig steigende Temperatur-Erhöhung zu erkennen gibt, aber viel schneller als dieses mit dem gelben Schwefel der Fall ist, bis zu $+93^{0}$ bis $+96^{0}$, d. h. bis zu der Temperatur, welche der von dem Dampf erhitzte Raum hat. Das Thermometer stieg dann darüber hinaus bis endlich auf $+110^{0}$, worauf er wieder zurückging bis auf die Temperatur des umgebenden Dampfs. Dann ist der weiche

---

*) Ann. de Ch. et de Phys. I, 206.

Schwefel völlig in den harten und gelben übergegangen. Dieses ist ein neuer Beweis für die Veränderung im specif. Gewicht bei diesem Uebergange, welche schon Frankenheim nachgewiesen hat, aber bei höherer Temperatur und eigentlich zwischen dem braunen und dem schwarzen und zähen Zustande.

Gefällter Schwefel.

Ueber die Bereitung des gefällten Schwefels, des Sulphur praecipitatum der Pharmaceuten, sind Vorschriften von Köhnke und von Wackenroder *) mitgetheilt worden.

Köhnke löscht 3 Theile gut gebrannten Kalk mit 9 Th. Wasser, setzt 6 Th. Schwefelblumen hinzu, kocht das Gemisch mit 40 Th. Wasser eine halbe Stunde lang, lässt erkalten und absetzen, filtrirt, verdünnt die filtrirte Flüssigkeit bis zu 180 Th., und fällt sie mit der im Handel vorkommenden Salzsäure, nachdem diese mit 2 Th. Wasser verdünnt worden ist. Nach dem Absetzen wird der gefällte Schwefel abfiltrirt, gewaschen und in gelinder Wärme getrocknet. Das Product beträgt $3^1/_4$ bis $3^1/_2$ Th.

Wackenroder bemerkt, dass die im Handel vorkommende Salzsäure Arsenik enthalte (sie enthält auch häufig Zinn), und dass der gefällte Schwefel aus diesem Grunde nicht sicher arsenikfrei damit erhalten werde, weshalb die verdünnte Salzsäure für diesen Zweck zur Ausfällung der Metalle mit Schwefelwasserstoff behandelt werden müsse.

Wackenroder's Methode besteht darin, dass

*) Pharmac. Centralblatt, 1841. S. 621.

man 2 Th. gereinigter Pottasche mit 1 Th. Schwefelblumen in einem reinen bedeckten Tiegel bei *gelinder* Wärme zusammenschmilzt, bis die Vereinigung vor sich gegangen ist, und die Masse fliesst. Nach dem Erkalten wird sie in der 10fachen Gewichtsmenge Wassers aufgelöst, die Lösung 12 Stunden lang stehen gelassen und von dem, was sich während der Zeit daraus abgesetzt hat, abgegossen. Dann wird daraus der Schwefel ausgefällt mit verdünnter Schwefelsäure, die vorher durch Schwefelwasserstoff von Blei und Arsenik befreit worden ist, gut ausgewaschen und getrocknet. Man erhält ihn dabei in weissen, sich ins Graue ziehenden Klumpen, die beim gelindesten Druck zum feinsten Mehl zusammenfallen. Wackenroder schreibt vor, dass die Schwefelsäure nicht in grösserer Menge zugesetzt werden müsse, als bis die Flüssigkeit gerade anfange sauer zu reagiren, weil bei einer grösseren Menge sich auch Schwefel aus der unterschwefligen Säure, die immer in der Hepar enthalten sei, welche nicht in glühenden Fluss gekommen ist, abscheide, der im Aeussern verschieden sei von dem aus Schwefelalkalien gefällten. Dieser Umstand scheint nicht in Betracht zu kommen, wenn es sich um ein medicinisches Präparat handelt. Köhnke's Präparat ist eben so rein wie dieses, aber gelber und nicht so fein vertheilt. Wackenroder's Methode hat ausserdem auch den Vorzug, dass das Kalium 1 Atom Schwefel mehr aufnimmt als das Calcium, und dass also in dem letzteren Falle zur Fällung 1/5 Säure mehr erforderlich ist, um dieselbe Quantität Schwefel zu erhalten.

Abendroth*) hat als wenig kostbare Bereitungsmethode der schwefligen Säure die Verbrennung des Schwefels in atmosphärischer Luft vorgeschlagen. Man bringt angezündeten Schwefel in ein geeignetes Gefäss, aus dem die Luft mittelst eines Aspirators ausgesogen wird, auf die Weise, dass die heraustretende Luft durch eine Lösung von Alkali geführt wird, wenn man dessen schwefligsaures Salz bereiten will, oder durch eine Lösung von Schwefelnatrium, wenn man unterschwefligsaures Natron darzustellen beabsichtigt. Die von Aussen eintretende Luft lässt man nahe auf den brennenden Schwefel strömen, dessen Verbrennung dann fortdauert.

Schweflige Säure. Wenig kostbare Bereitung derselben.

Mitchell**) hat gefunden, dass die schweflige Säure bei — 80° erstarrt, wobei sie speeifisch schwerer wird und in den noch flüssigen Theilen zu Boden sinkt.

Erstarrungspunkt derselben.

Ich führte im letzten Jahresberichte, S. 43, an, dass es sowohl Persoz als auch Langlois geglückt sei, die unterschweflige Säure zu isoliren. Bei weiteren Versuchen von Langlois***) hat es sich gezeigt, dass die von ihm erhaltene Säure nicht unterschweflige Säure ist, sondern eine neue Säure, deren Sauerstoffgehalt zwischen dem der schwefligen und der unterschwefligen Säure fällt, und deren Zusammensetzung sich durch $3S + 5O$ ausdrücken lässt.

Neue Säure des Schwefels.

Er erhielt diese Säure auf die Weise, dass er Kali-Bisulfit in Wasser auflöste, die Lösung mit gut gewaschenen Schwefelblumen vermischte

---

*) Poggend. Ann. LIII, 619.

**) Ann. d. Chem. u. Pharmac. XXXVII, 356.

***) Daselbst, XL, 102.

keit in zwei gleiche Theile vertheilte, und den einen Theil mit Chlorbarium und den anderen Theil mit salpetersaurem Silber ausfällte. Der erste Niederschlag wies den Schwefelgehalt aus, und der letzte wie viel Chlor durch die höhere Oxydirung der Säure in Chlorwasserstoffsäure verwandelt worden war, woraus die Sauerstoffquantität, welche die Säure dabei aufgenommen hatte, bekannt wurde. Nach Abziehung derselben blieb $3S + 5O$ übrig.

Bei der Bildung dieses Salzes bleiben viele Fragen zu lösen übrig. Es kann dadurch entstehen, dass sich 2 Atome $\dot{K}\ddot{S}^2$ einander wechselseitig zersetzen, wobei 1 Atom $\dot{K}\dddot{S}$ und 1 Atom $\dot{K}S^3O^5$ entstehen. In beiden Fällen ist die Summe $=$ 2 Atome Kali, 4 At. Schwefel und 8 At. Sauerstoff. Aber dann frägt man billigerweise, was hat der Schwefel dabei zu thun? Wird das Salz nicht auch gebildet, wenn man die Lösung des Salzes ohne Schwefel sich selbst überlässt? Oder ist ein katalytischer Einfluss des Schwefels nothwendig, um diese Veränderung zu bewirken?

Es können noch andere theoretische Fragen gemacht werden. Wie soll diese Säure zusammengesetzt betrachtet werden? Ist sie eine Nachahmung der Verbindungsart, nach welcher Mesoxalsäure, Honigsteinsäure und Krokonsäure aus mehreren Atomen Kohlenstoff in jedem Atom Säure gebildet werden, also eine unorganische Nachahmung der organischen Verbindungsart? Oder ist sie eine gepaarte Schwefelsäure, worin der Paarling aus 1 Atom $\dddot{S}$ besteht, gleichwie in der Benzoëschwefelsäure und Zimmetsalpetersäure die organischen

Oxyde mit 2 Atomen Sauerstoff mit der Schwefelsäure oder Salpetersäure gepaart sind? Und endlich, was ist das für eine Säure, welche Persoz beschrieben hat, dargestellt durch Ausfällung mit Bleisalzen und Abscheidung aus dem Niederschlage mit Schwefelwasserstoff? (Jahresb. 1842, S. 43). Er hat die Bereitung des unterschwefligsauren Salzes nicht angegeben. War es unterschweflige Säure oder war es eine andere isomorische Modification von der jetzt erwähnten Säure? Nach welchem Nomenclatur-Princip kann diese neue Säure benannt werden?

Reinigung der Schwefelsäure von salpetriger Säure.

Pelouze*) hat die oben angegebene Erfahrung über die Zersetzung der Oxyde des Stickstoffs mit Ammoniak zur Befreiung der im Handel vorkommenden Schwefelsäure von schwefelsaurem Stickoxyd, wenn es darin enthalten ist, angewandt. Man braucht nur ein wenig schwefelsaures Ammoniak zuzusetzen, 2 bis 3 Tausendtheile vom Gewicht der Säure an trocknem schwefelsauren Ammoniak, und dann zu erhitzen bis zu +160°, so entwickelt sich Stickgas und in der Säure bleibt nur ein äusserst geringer Ueberschuss von dem Ammoniaksalz zurück. Er empfiehlt diese Reinigungsmethode zur Aufnahme in Schwefelsäure-Fabriken, indem hier durch die damit mögliche Vermeidung der Oxydation der Bleipfannen und Platinkessel viel gewonnen ist, und ausserdem die Säure ohne Unbequemlichkeit zur Auflösung des Indigo's und zur Reinigung der Oele gebraucht werden kann, weil die, welche

*) Ann. d. Ch. et de Phys. II, 52.

das Oxyd oder die Säure vom Stickstoff enthält, sich weniger gut dazu eignet.

Phosphor. Pulverisirung desselben.

Böttger*) gab vor einiger Zeit als beste Methode, den Phosphor in ein feines Pulver zu verwandeln, an, dass man geschmolzenen Phosphor mit frischem und erwärmten Harn schütteln solle. Fortgesetzte Versuche haben gezeigt, dass diese Eigenschaft dem Harnstoff zukommt, und dass sie eine Lösung des Harnstoffs im hohen Grade besitzt. Hat man daher Phosphor für medicinische Zwecke in ein feines Pulver zu verwandeln, so gestattet die Anwendung des gereinigten Harnstoffs einen Ausweg, das Ekelhafte zu vermeiden, was der Gebrauch des Harns mit sich führt.

Phosphorige Säure. Reagens darauf.

Wöhler**) hat gefunden, dass phosphorige Säure die schweflige Säure in gelinder Wärme mit grosser Leichtigkeit reducirt, wobei Schwefel niederfällt und Phosphorsäure gebildet wird. Man hat zuweilen die Phosphorsäure auf einen Gehalt an phosphoriger Säure zu prüfen; man vermischt sie dann mit in Wasser aufgelöster schwefliger Säure und erhitzt; enthielt sie phosphorige Säure, so fängt sie bald an Schwefel abzusetzen. Enthielt die Phosphorsäure gleichzeitig auch arsenige Säure oder Arseniksäure, so bildet sich Schwefelarsenik und der Niederschlag wird gelb.

Chlor. Entzündung eines Gemisches von Chlorgas mit Wasserstoffgas oder ölbildendem Gas.

Böttger***) hat gezeigt, dass ein mit starker Kochsalzlösung gesperrtes Gemisch von gleichen

---

*) Neue Beiträge zur Chemie und Physik v. R. Böttger, S. 127.

**) Ann. d. Chemie und Pharmac. XXXIX, 252.

***) Daselbst, S. 169.

Volumen Wasserstoffgas und Chlorgas mit Explosion entzündet wird, wenn man ein zusammengewickeltes unächtes Blattgold hineinbringt. Das Blattgold wird bekanntlich beim Hineinbringen in Chlor glühend, und dadurch zündet es. Hat man 2 Theile ölbildendes Gas mit 1 Th. Chlorgas gemischt, und bringt man in das Gemisch vor seiner bekannten Condensirung ein lose zusammengewickeltes Blattgold mittelst eines Kupferdrahts, so entsteht keine Explosion, sondern das Chlor verbindet sich mit dem Wasserstoff, und um das glimmende Blattgold bildet sich eine dicke Rauchwolke von Kohle, während Salzsäuregas in dem Gasgemisch entsteht.

Oxydationsstufen des Chlors.

Millon *) hat die Resultate einiger Versuche über die Oxydationsstufen des Chlors mitgetheilt, deren völlige Zuverlässigkeit nicht eher beurtheilt werden kann, als bis die Versuche, worauf sie sich gründen, mitgetheilt sein werden. Ich will sie inzwischen hier anführen:

Das Chloroxyd, $\ddot{\overline{Cl}}$, ist unter + 20° ein Liquidum. Es ist mit der von einigen Chemikern sogenannten Untersalpetersäure, $\dddot{\overline{N}} + \overline{\overline{N}}^2$, analog zusammengesetzt, also aus $\dddot{\overline{Cl}} + \overline{\overline{Cl}}^2$, und wird *Unterchlorsäure* genannt. Bei der Verbindung mit Kali zersetzt es sich so, dass 1 Atom chlorigsaures Kali, $\dot{K}\dddot{\overline{Cl}}$, und 1 Atom chlorsaures Kali, $\dot{K}\overline{\overline{Cl}}$, gebildet wird. Die chlorige Säure existirt also wirklich und bildet eigenthümliche selbstständige Salze. (Dieser Umstand ist jedoch lange bekannt gewesen, wiewohl von einem grossen Theil

*) Journ. für pract. Chemie, XXIII, 296.

der französischen Chemiker nicht angenommen worden.) Salzsäure entwickelt aus chlorsaurem Kali ein Gemisch von Chloroxydgas mit vielem freien Chlorgas. Unterchlorige Säure ist ein Superoxyd und keine Säure. (Aber ein Superoxyd, welches sich mit Basen verbindet und damit Salze bildet, ist doch eine Säure, da es den Hauptcharacter der Säuren besitzt).

Verbindungen des Chlors mit Schwefel.

Marchand*) hat eine sehr interessante Untersuchung über mehrere Verbindungen des Schwefels mit Chlor mitgetheilt, wodurch dieser vorher nur halbgekannte Gegenstand in ein klareres Licht gebracht worden ist.

1. *Schwefelchlorür* wird erhalten, wenn man Chlorgas in trocknes Schwefelpulver, das im Ueberschuss vorhanden ist, einleitet und dann destillirt, wobei der Theil für sich genommen wird, welcher überdestillirt, bevor der Kochpunkt stationär geworden ist. Das darauf Folgende ist Schwefelchlorür. Es bildet eine dunkel bernsteingelbe Flüssigkeit, hat 1,686 specif. Gewicht, kocht bei + 139°, und besteht aus 47,61 Schwefel und 52,39 Chlor = S^2Cl. Atomgewicht = 844,98. Specif. Gewicht in Gasform = 4,77 nach directen Versuchen, und = 4,77 nach der Rechnung, oder es haben sich 1 Vol. Schwefelgas und 1 Vol. Chlorgas zu 1 Vol. gasförmigem Schwefelchlorür condensirt.

2. *Schwefelchlorid* bildet sich bei der Sättigung des Schwefelchlorürs mit Chlor, wobei an den Rändern feste Theile entstehen. Die völlige Sättigung erfordert lange Zeit, und dabei vermehrt sich das Volum sehr bedeutend. Es ist ein ro-

*) Journ. für pract. Chemie, XXII, 507.

tes Liquidum von 1,625 specif. Gewicht, wenig beständig, so dass es, wenn directes Sonnenlicht auf das verschlossene Gefäss trifft, worin es verwahrt wird, heftig und mit Zersprengung des Gefässes zersetzt wird. Bei + 50° geräth es in's Kochen, was aber grösstentheils in dem Weggehen von Chlorgas besteht. Es lässt sich erst über +64° in einer Atmosphäre von Chlorgas überdestilliren. Besteht aus 31,2 Schwefel und 68,8 Chlor = S€l. Atomgewicht = 643,8. Sein Gas wiegt nach Versuchen 3,86, und nach der Rechnung, mit Annahme, dass sich 1 Vol. Schwefelgas und 2 Vol. Chlorgas zu 2 Vol. Schwefelchloridgas condensirt haben, = 3,549. Das Resultat des Versuchs kann damit nicht übereinstimmend erhalten werden, weil sich das Chlorid in der Wärme so leicht zersetzt. Wird das Chlorid während der letzten Sättigung mit Chlor stark abgekühlt, so krystallisirt ein Theil davon, der zufolge der damit angestellten Analyse dieselbe Verbindung ist.

3. *Schwefelsesquichlorür* wird erhalten, wenn man das Schwefelchlorid so oft wiederholt rectificirt, als sich noch Chlor dabei entwickelt. Es hat seinen Kochpunkt bei +78°, und besteht aus 37,73 Schwefel und 62,27 Chlor. Hiernach würde es zusammengesetzt sein aus S^2Cl^3, d. h. aus 2 Atomen Schwefel und 1½ Doppelatom Chlor, was wohl ausweist, dass es eine Verbindung von dem Chlorür mit dem Chlorid ist = S€l + 2S€l.

4. Das *Schwefelsuperchlorür*, $S€l^2$, welches eine der schwefligen Säure proportionale Zusammensetzung hat, ist schon von H. Rose in Verbindung mit Schwefelmetallen angetroffen worden, und

5. das *Schwefelsuperchlorid*, SCl^3, ist von Rose und von Regnault in Verbindungen mit Schwefelsäure gefunden worden.

Salzsäure. Gregory *) hat folgende Methode angegeben, um sowohl leicht als auch sicher eine vollkommen reine Salzsäure darzustellen, ein Reagens, welches in vollkommener Reinheit zu besitzen für chemische Untersuchungen von der grössten Wichtigkeit ist. Man bringt 4 Unzen gereinigtes Kochsalz in einen Glaskolben mit engem Halse, z. B. in eine florentiner Flasche, giesst 5 Unzen Schwefelsäure von 1,60 oder besser 1,65 specif. Gewicht darauf, verbindet die Oeffnung mittelst eines Korks mit einem heberförmig gebogenen Rohr, an dessen längerem Schenkel ein wenig unter der Biegung eine Kugel ausgeblasen worden ist, führt den längeren Schenkel in eine Flasche, welche 2 Unzen reines Wasser enthält, und lässt die Oeffnung des Rohrs innerhalb der Flasche nur ein Haarbreit in die Oberfläche des Wassers tauchen. Der Kolben wird bei gelinder Wärme im Sandbade bis zum Kochen erhitzt. Wenn Abkühlung ein Zurücksteigen veranlassen sollte, so nimmt die Kugel an dem längern Schenkel auf, was das Rohr aufsaugt, bis die Wasserfläche unter die Oeffnung des Rohrs gekommen ist und nun Luft durch dieselbe eindringen kann, so dass kein besonderes Sicherheitsrohr erforderlich ist. Das Wasser in der Flasche wird wenige Grade über dem Gefrierpunkt erhalten, und in kurzer Zeit hat man eine völlig gesättigte rauchende Salzsäure von 1,20 bis 1,21 specif. Gewicht, wenn man

*) L'Institut Nr. 412, p. 392.

eine starke Säure gebrauchen will. Man wechselt dann die Flasche gegen eine andere, welche 2 Unzen Wasser enthält, die sich nach einer Stunde in 3 Unzen Salzsäure von 1,10 specif. Gewicht verwandelt haben. Bei dieser letzten Operation ist ein wenig Wasser mit übergegangen. Die Operation ist nun beendigt. Die Masse gibt keine Salzsäure mehr, und arsenige Säure und Zinnoxyd, welche die Schwefelsäure enthalten haben konnte, bleiben darin zurück.

Man hat angegeben, dass Brom nicht das Wasser zu zersetzen vermöge, wie das Chlor, wenn man Wassergas und Chlorgas vermischt durch ein glühendes Rohr leitet. Bourson *) hat gefunden, dass Brom auf dieselbe Weise Wasser zersetzt und Bromwasserstoffsäure und Sauerstoffgas bildet. Aber wurde dabei das Wassergas im Ueberschuss angewandt, so erhielt er ein nach Knoblauch riechendes Gas, welches in Wasser und Kalihydrat unlöslich war und mit purpurfarbener Farbe verbrannte, dessen Natur er jedoch nicht genauer erforschte. Es rührte nicht von einer Einmischung von fremden, kohlehaltigen Stoffen her. Brom.

Rammelsberg **) hat eine Untersuchung über die Bromsäure und bromsauren Salze angestellt. Als Einleitung dazu führt er an, dass die beste und einzig richtige Darstellungsmethode der Bromsäure im freien Zustande die von Balard angegebene sei, welche darin besteht, dass man bromsauren Baryt durch verdünnte Schwefelsäure zer- Bromsäure.

*) L'Institut Nr. 417, p. 434.

**) Poggend. Ann. LII, 79.

setzt, was jedoch sehr langsam stattfindet, aber durch Wärme nicht unterstützt werden kann und darf, und was, wenn auch das Barytsalz und die Schwefelsäure in richtigen Aequivalenten angewandt werden, doch nicht vollständig geschieht. Die Schwefelsäure muss aus der Flüssigkeit durch vorsichtig zugetropftes Barytwasser ausgefällt werden. Den anfänglich unzersetzt gebliebenen bromsauren Baryt im schwefelsauren zersetzt man durch eine neue Portion von Schwefelsäure und behandelt dann die Flüssigkeit mit kohlensaurem Kalk, um die Schwefelsäure wegzunehmen. Aus dem bromsauren Kalk setzt sich der Rest des Gypses bei der Verdunstung ab, und durch Ausfällung mit kohlensaurem Kali bekommt man wieder bromsaures Kali. Dieses zersetzt man mit essigsaurem Baryt.

Es war nicht möglich, in den Verbindungen der Salzbasen mit Brom eine Spur von unterbromiger Säure zu entdecken, oder durch Erhitzung des bromsauren Kalis überbromsaures Kali hervorzubringen. Das bromsaure Kali schmilzt anfänglich und beginnt ein wenig Sauerstoffgas zu entwickeln, welche Entwickelung bald in eine explosionsähnliche, von Feuer-Erscheinung begleitete Zersetzung in Sauerstoffgas und erstarrtes Bromkalium, welches keinen Sauerstoff enthält, übergeht. Hier findet also ohne Zusatz eines fremden Körpers dasselbe Phänomen statt, wie beim Erhitzen eines Gemisches von chlorsaurem Kali mit Mangansuperoxyd oder Kupferoxyd. Es bleibt noch übrig zu untersuchen, was vielleicht bei einer Temperatur erhalten wird, die nicht bis zur Erregung der Feuer-Erscheinung steigt, im Fall

dabei eine langsame Zersetzung stattfinden kann. Die Bromsäure konnte weder durch Chlorsäure, Ueberjodsäure noch Uebermangansäure auf einen höheren Oxydationsgrad gebracht werden.

Bromwasserstoffsäure.

Die im vorigen Jahresberichte, S. 58 mitgetheilte Bereitungsmethode der Bromwasserstoffsäure und Jodwasserstoffsäure von Glover hat zwei Fehler. Derselbe hat später angegeben *), dass man sie bei der Redaction seiner, der britischen Association für Naturwissenschaften gemachten Mittheilung unrichtig aufgefasst habe. Man soll eine Lösung von Brombarium anwenden und dieses mit Schwefelsäure, die mit ihrer gleichen Gewichtsmenge Wasser verdünnt worden ist, destilliren. Mit Brombarium soll diese Operation sehr gut vor sich gehen, aber nicht ebenso mit Jodbarium, weil es schwierig ist, dasselbe frei von kohlensauren Baryt, der sich auf Kosten der Kohlensäure der Luft bildet, und von Bariumjodid, welches dann gleichzeitig entsteht, zu bekommen.

Jodsäure.

Bourson **) hat als einfachste Bereitungsmethode der Jodsäure angegeben, dass man Jod in gelinder Wärme mit Salpetersäure von 1,52 specif. Gewicht, die nur 1 Atom Wasser enthält, behandelt. Das Jod wird dadurch oxydirt, ohne dass sich die geringste Menge davon verflüchtigt. Der Ueberschuss von Salpetersäure wird nachher durch Verdunstung bis zur Trockne entfernt, der Rückstand in der möglich kleinsten Menge Wassers aufgelöst, und die Lösung an einem warmen Ort zur Verdunstung und Krystallisation gestellt.

---

*) L. and. E. Phil. Mag. XIX, p. 92.

**) L'Institut, Nr. 416, p. 425.

Kohlenstoff. Atomgewicht desselben.

Zu den im vorigen Jahresberichte angeführten Verhandlungen über das Atomgewicht des Kohlenstoffs habe ich jetzt folgende hinzuzufügen *). Baron Wrede hat auf die bereits angeführte Weise das specif. Gewicht des Sauerstoffgases, Kohlensäuregases und Kohlenoxydgases bestimmt. Das specifische Gewicht des Kohlensäuregases ist $= 1,5201 \left(\frac{1 + 0,0049 . p.}{1 + at.}\right)$, worin die hinzugefügte Formel die Veränderung ausdrückt, welche das specif. Gewicht derselben durch veränderten Druck erleidet. Das specif. Gewicht des Kohlenoxydgases ist 0,96779. Bei Vergleichung dieser specif. Gewichte ergibt sich das Atomgewicht des Kohlenstoffs

Kohlensäuregas mit Kohlenoxydgas	= 75,22
Kohlensäuregas mit Sauerstoffgas	= 75,06
Kohlenoxydgas mit Sauerstoffgas	= 75,12.
Mittelzahl	= 75,13

Die Berechnungen sind nach dem Rudberg'schen Ausdehnungs-Coëfficienten der Luft gemacht. Geschieht dagegen die Rechnung nach dem von Magnus und Regnault gefundenen davon abweichenden Ausdehnungs-Coëfficienten der Luft und des Kohlensäuregases, so erhalten die Resultate eine merkwürdige Uebereinstimmung. Das specif. Gewicht des Kohlensäuregases ist dann 1,52037 $\left(\frac{1 + 0,0049}{1 + at.}\right)$ und die Vergleichung fällt auf folgende Weise aus:

*) Dumas's und Stass's Versuche sind seitdem in extenso beschrieben worden, in Ann. de Ch. et de Phys. 3me Serie, I, 5 — 59.

Kohlensäuregas mit Kohlenoxydgas = 75,14
Kohlensäuregas mit Sauerstoffgas = 75,11
Kohlenoxydgas mit Sauerstoffgas = 75,12.
Mittelzahl = 75,12.

Wenn diese Zahl bis auf Weiteres als das Atomgewicht des Kohlenstoffs angenommen wird, so hat sie wenigstens den Vorzug, dass man mit Sicherheit weiss, dass keine vorgefasste Meinung von der Nothwendigkeit der Uebereinstimmung der Atomgewichte mit geraden Multipeln von dem doppelten oder einfachen Atomgewicht des Kohlenstoffs zur Abrundung der Zahlen beigetragen hat.

Die Versuche, auf welche Liebig und Redtenbacher die Bestimmung des im vorigen Jahresberichte, S. 75, nach brieflichen Mittheilungen angeführten Atomgewichts des Kohlenstoffs gegründet haben, sind nachher publicirt worden *). Mit besonderer Rücksicht auf den Einfluss, welchen die atmosphärische Luft bei Wägungen von Körpern ausübt, die ungleiches specif. Gewicht besitzen, haben sie durch Rechnung alle Wägungen auf den luftleeren Raum reducirt, wodurch das Atomgewicht, welches ohne diese Correction = 75,735 gefunden wurde, auf 75,854 gestiegen ist.

Erdmann **) und Marchand haben durch Verbrennung von Diamant und Graphit das Atomgewicht des Kohlenstoffs zu bestimmen gesucht. Um den Einwurf zu begegnen, welcher gegen den Gebrauch der Schwefelsäure als Trocknungs-

*) Ann. der Chemie und Pharmac. XXXVIII, 113.
**) Journ. für pract. Chemie, XXIII, 159.

mittel gemacht werden kann, in so fern nämlich eine kleine Portion davon in dem Gas abdunsten könnte, haben sie sich des Chlorcalciums bedient. Dasselbe war vor der Anwendung mit Salmiak vermischt und dann geschmolzen worden, um einen möglichen Ueberschuss an Kalkerde zu vermeiden, der Kohlensäure absorbiren könnte, was jedoch zufolge früherer Versuche nicht stattfindet. Darauf wurde es durch besondere Versuche geprüft, sowohl auf sein Vermögen, alles dadurch geleitete Wassergas aufzusaugen, als auch auf sein Unvermögen, Kohlensäuregas zu absorbiren, in welchen Beziehungen es als vollkommen zuverlässig erkannt wurde. Sie haben 5 Verbrennungsversuche mit Diamant, 3 mit natürlichem Graphit und 1 mit künstlichem Graphit gemacht. Folgende sind ihre daraus abgeleiteten Resultate:

		Angewandtes Gewicht.	Unverbrannter Rückstand.	Kohlensäure.
Diamant	74,84	1,0867	0,0009	3,9875
	74,98	1,6330	0,0025	5,97945
	75,03	0,7510	0,0010	2,7490
	75,10	1,3575	0,0018	4,9659
	75,19	0,8062	0,0010	2,9467
Natürlicher Graphit	75,02	1,5746	0,0370	5,6367
	75,05	1,4580	0,0075	5,31575
	75,19	1,9040	0,0105	6,9355
Künstlicher Graphit	75,08	1,6578	0,0084	6,0384

Mittelzahl = 75,0544.

Sie nehmen daher die von Dumas und Stass bestimmte runde Zahl 75,00 als die richtige an, und theilen zur Stütze für dieselbe eine neue Reihe von Verbrennungsversuchen mit, deren Resultate sind:

Diamant 74,91	Natürlicher Graphit 74,95
74,99	74,97
75,00	Künstlicher Graphit 74,87
75,01	74,92
75,10	75,02
	75,05.

Die Diamanten wurden für diese Versuche vorher mit Königswasser gekocht, der Graphit mit kaustischem Kali geschmolzen, darauf mit Salzsäure, Königswasser und zuletzt mit Wasser ausgekocht, und nachher 18 Stunden lang in einem Strom von Chlorgas geglüht.

Einige Analysen von organischen Stoffen legen dar, dass das veränderte Atomgewicht auf das analytische Resultat wenig Einfluss hat, wenn der Kohlenstoffgehalt nicht gross ist, aber z. B. bei der Benzoësäure und bei dem Naphtalin wird der Fehler wesentlich, wiewohl die früher aus Analysen dafür abgeleiteten Formeln doch die richtigen sind.

Mitscherlich *) berechnet das Atomgewicht des Kohlenstoffs nach der Analyse des Naphtalins zu 75,1.

Kohlensäure in condensirter Form.

Mitchell **) hat verschiedene Versuche mit condensirter Kohlensäure beschrieben. Bei 0° hält sie 36 Atmosphären Druck das Gleichgewicht, bei 8°,3 = 45, bei 19° = 60 und bei 30° = 75 Atm. Druck, was sehr nahe mit Thilorier's Angaben übereinstimmt (Jahresb. 1837, S. 85).

Von 8 Theilen flüssiger Kohlensäure, die in einem feinen Strahl in einen Glaskolben strömte,

---

*) Lehrbuch der Chemie, 4te Aufl. I, 138.

**) Ann. der Chemie und Pharm. XXXVII, 354.

erhielt Mitchel 1 Th. Kohlensäure in fester Form. Sie ist ein weisses lockeres Pulver, wie Magnesia alba, backt beim Druck zusammen und wird nur halb so voluminös, ähnlich zusammengedrücktem Schnee. Eine Portion davon, die 346 Gran wog, verlor in einer Minute 3 bis 4 Gran, und es ging $3\frac{1}{2}$ Stunde darauf hin, ehe sie völlig verdunstet war, bei einer äusseren Temperatur von $+24^{0}$ bis 25^{0}. Die nicht zusammengebackene Säure verdunstet schneller. Auch wird ihre Verdunstung durch Einwickeln in Baumwolle verlangsamt. In dem Augenblick, wo sich die feste Kohlensäure bildete, sank die Temperatur bis auf -65^{0}. Der höchste Kältegrad, der in einem Luftstrom entstand, welcher eine Wärme von $+30^{0}$ hatte, war -80^{0} und bei derselben Temperatur im luftleeren Raume unter fortgesetztem Auspumpen $-93\frac{1}{5}^{0}$. Diese Zahlen kommen ebenfalls den früher von Thilorier und Peltier gefundenen nahe.

Durch Zusatz von so viel Aether, dass die feste Kohlensäure das Ansehen von feuchtem Schnee erhielt, wurde die Kälte stärker bis zu $-98^{0}\frac{1}{5}$. Will man das Aethergemisch zur Erzeugung von Kälte anwenden, so ist es am besten, dass man ein wenig Aether in den Kolben giesst, in welchen die Kohlensäure ausströmt; man erhält dann mehr condensirt in dem Aether, wiewohl nicht alles feste Säure ist. Mit Alkohol verbindet sich die Kohlensäure, wobei sich die Temperatur bis zu -81^{0} und im luftleeren Raume zu $93^{0}\frac{1}{5}$ erniedrigen kann.

Mitchell hat ausserdem die Angabe von Thilorier bestätigt, dass die flüssige Kohlensäure

durch Temperatur-Veränderungen mehr ausgedehnt wird als das Kohlensäuregas, ungefähr 3 Mal mehr, als das Gas, für eine gleiche Anzahl von Graden. Ihr specif. Gewicht fand er bei 0° = 0,93, bei 6°,4 = 0,8825, bei 10°,6 = 0,853, bei 20°⅓ = 0,7385. Thilonier gab das specif. Gewicht bei 0° = 0,83 und bei + 24° = 0,60 an, was einer 4 Mal grösseren Ausdehnung entspricht, als welche das Kohlensäuregas für dieselbe Anzahl von Temperaturgraden erleidet.

Er liess Kohlensäure sich in einem starken und dicken Glasrohr, welches mit einem gut befestigten metallenen Hahn versehen und mit Schnee umgeben war, condensiren. Das Liquidum war farblos und durchsichtig. Beim Oeffnen des Hahns kam die Säure sogleich ins Kochen, aber sie erstarrte bald durch die dabei stattfindende Abkühlung zu einer weissen porösen Masse. Wurde das Rohr, ohne geöffnet zu werden, in ein Gemisch von Aether und fester Kohlensäure getaucht, so erstarrte das Liquidum. Das was zuerst feste Form annahm, schwamm dabei in dem noch flüssigen Theil. Der erstarrte Theil war eine weisse, aber nun nicht poröse Masse.

Ungleiche Wärme-Entwickelung beim Verbrennen der Kohle zu Kohlenoxyd und Kohlensäure.

Ebelmen*) hat Dulong's Versuche über die ungleichen Wärme-Quantitäten berechnet, welche beim Verbrennen der Kohle zu Kohlenoxyd und zu Kohlensäure frei gemacht werden (Jahresb. 1840, S. 483.) Dulong fand, dass eine Quantität von Kohle die 1 Liter gasförmigen Kohlenstoff entspricht (= 1,018 Grammen), beim Verbrennen zu Kohlensäure in der Mittelzahl eine Quantität

*) Poggend. Ann. LII, 118.

den. Es ist in der That sehr zu bedauern, dass Schlesinger nicht untersucht hat, was diese Krystalle sind. Man kann sie ziemlich natürlich für wasserfreie Oxalsäure halten, aber diese ist noch unbekannt. Im Uebrigen muss ich bemerken, dass diese Angaben über das Verhalten der Oxalsäure bei der Sublimationswärme von den älteren bedeutend abweichen, wovon die Ursache darin zu suchen sein kann, dass man bei den früheren Versuchen entweder Oxalsäure, die noch Krystallwasser enthielt, oder eine zu hohe Temperatur anwandte.

Schlesinger gibt ferner an, dass man sich bei der Bereitung der Oxalsäure aus oxalsaurem Bleioxyd mit Schwefelwasserstoff nicht völlig darauf verlassen kann, eine völlig kalifreie Säure zu erhalten. Auch diese muss sublimirt werden, aber die Temperatur muss dabei so nahe wie möglich + 150° sein, weil schon bei + 157° die Entwickelung von Kohlensäure und Kohlenoxyd beginnt. Dabei bleibt ein kalihaltiger Rückstand zurück, der auch bei sorgfältiger Bereitung der Säure 2 Proc. kohlensaures Kali betragen kann. Dieser Umstand verdient besondere Aufmerksamkeit, insbesondere wenn die Säure bei Mineral-Analysen angewandt werden soll, wo nach der Ausfällung mit Oxalsäure ein Alkali-Gehalt aufzusuchen ist.

Oxaminsäure. Balard *) hat eine bis jetzt unbekannte Säure beschrieben, die er *Oxaminsäure* nennt. Sie wird erhalten, wenn man oxalsaures Ammoniumoxyd im Oelbade zwischen + 220° und + 230°

---

*) Comptes Rend. 1841. Sec. Sem., p. 373.

erhitzt und in dieser Temperatur erhält, bis es anfängt sich ins Gelbe zu ziehen; dabei gehen Kohlenoxydgas und Kohlensäure, letztere in grösserem Verhältnisse, weg, es sublimirt sich ein wenig Oxamid, und in der Vorlage condensirt sich eine bemerkenswerthe Portion Ameisensäure. Die Masse muss von Zeit zu Zeit umgerührt werden, damit sie gleichförmiger durchwärmt wird, bis sie einen halbgeschmolzenen Zustand angenommen hat, in welchem sie sich sehr aufbläht und dadurch sich selbst mischt. Wird die Erhitzung zu lange fortgesetzt, so zersetzt sich die Säure, und man erhält einen Rückstand, der nach kürzerer oder längerer Einwirkung der Wärme brandgelb oder roth ist, und zuletzt ebenfalls zerstört wird. Es ist eine bitter schmeckende Substanz, bei deren Bildung kohlensaures Ammoniumoxyd und Cyanammonium entwickelt wird, die aber im Uebrigen noch nicht untersucht worden ist.

Bei richtig durchgeführter Operation bleibt eine poröse, leichte Masse zurück, die sich ein wenig ins Gelbe zieht. Kaltes Wasser zieht die Oxaminsäure aus, mit Zurücklassung des Gefärbten. Sie kann ein wenig Oxalsäure enthalten, von der sie dadurch befreit wird, dass man sie mit Ammoniak sättigt und die Lösung mit einem Baryt- oder Kalksalze fällt. Man erhält einen krystallinischen Niederschlag, der sich in kochendem Wasser mit Zurücklassung des oxalsauren Baryts oder Kalks auflöst. Aus der kochendheiss filtrirten Lösung setzt sich nachher beim Erkalten das oxaminsaure Salz ab. Sind diese Salze gelblich gefärbt, so werden sie durch Behandlung mit Kohle leicht farblos.

Die Säure besteht, nach den von ihm mit diesen Salzen angestellten Analysen aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff.

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	29,9	4	29,9
Wasserstoff	2,8	4	2,5
Stickstoff	17,4	2	17,4
Sauerstoff	49,9	5	50,2.

Wird das Barytsalz mit einer, zu dessen Zersetzung genau hinreichenden Menge von Schwefelsäure in der Kälte behandelt, so erhält man eine Lösung der Säure in Wasser, aus der sie bei der freiwilligen Verdunstung pulverförmig zurückbleibt. Man kann sie auch erhalten, wenn man eine in der Wärme gesättigte Lösung von oxaminsaurem Ammoniak mit einer genau getroffenen Portion Schwefelsäure vermischt und das Gemisch schnell abkühlt, wobei sich die Säure in Gestalt eines in kaltem Wasser schwerlöslichen Pulvers abscheidet. Aus einer Lösung in wasserfreiem Alkohol bleibt diese Säure bei der Verdunstung in Gestalt eines grobkörnigen Pulvers zurück. Auch dieses Pulver wurde einer besonderen Analyse unterworfen und dabei aus $C^4H^6N^2O^6$ bestehend gefunden, d. h. aus wasserhaltiger Oxaminsäure $= C^4H^4N^2O^5 + \dot{H}$. Sie besitzt also eine solche Zusammensetzung, dass, wenn noch 1 Atom Wasser hinzukommt, zweifach oxalsaures Ammoniumoxyd daraus entsteht. Dieses Wasseratom nimmt die Säure auch vollständig beim Kochen auf, selbst bei noch niedrigerer Temperatur, daher darf sie nicht in der Wärme verdunstet, oder Wärme bei ihrer Abscheidung von Basen angewandt werden;

Beim Behandeln eines oxaminsauren Salzes in der Wärme mit Kalihydrat entwickelt sich Ammoniak, während Oxalsäure wiedergebildet wird.

Oxaminsaures Silberoxyd fällt in Gestalt einer gallertartigen Masse nieder, die bald undurchsichtig wird. Beim Erhitzen mit der Flüssigkeit löst es sich auf und setzt sich dann in feinen weissen Krystallnadeln wieder ab, die aber gegen Licht äusserst empfindlich sind. Bei + 150° wird das Silber reducirt, aber dabei kein Wasser gebildet. Balard zieht daraus die Säure auf die Weise, dass er Salzsäuregas bei gelinder Wärme darüber leitet. Die Masse erhitzt sich dabei stark und muss deshalb abgekühlt werden. Der Ueberschuss an Salzsäure wird daraus nachher durch einen Strom von trockner Luft ausgetrieben. Aus dem Chlorsilber kann die Säure mit Wasser oder am besten mit wasserfreiem Alkohol ausgezogen werden. Balard hat gezeigt, dass das Oxamethan die Aethyloxydverbindung dieser Säure ist, worüber an seinem Ort ein Mehreres vorkommen soll. Er bemerkt ausserdem, dass diese neue Säure isomerisch mit Alloxan ist. Wenn man von einem jeden ihrer Bestandtheile 2 Atome hinzufügt, so hat man Oxalursäure.

Wie die Zusammensetzung dieser Säure betrachtet werden muss, darüber hat Balard nichts geäussert. Aber aus allen Umständen, die sowohl ihre Bereitungsweise als auch die bereits unter dem Namen Oxamethan und Oxamethylan bekannten Verbindungen betreffen, ist es klar, dass sie $= \ddot{C}NH^2 + \ddot{C}$, d. h. eine gepaarte Oxalsäure, und dass deren Paarling Oxamid ist. Die Veränderungen, welche sie in Wasser und durch Reagen-

tien in erhöhter Temperatur erleidet, sind alle dieselben, welche der Verwandlung ihres Paarlings, des Oxamids, in Oxalsäure und Ammoniak unter gleichen Umständen angehören. Die Erklärung ihrer Bildung besteht ganz einfach darin, dass das Ammoniumoxyd mit dem einen Atom Oxalsäure Oxamid bildet, welches mit dem zweiten Atom Oxalsäure verbunden bleibt.

Cyan. Zu den Beweisen für die Verbindung des Stickstoffs mit Kohlenstoff und für die Bildung von Cyan in höherer Temperatur, welche ich im vorigen Jahresberichte, S. 80, angeführt habe, kommt noch der folgende: Langlois *) liess trocknes Ammoniakgas durch ein mit Kohle gefülltes glühendes Porcellanrohr streichen, welches in einen abgekühlten tubulirten Glaskolben mündete, von dessen Tubulus das Gas durch ein Glasrohr zu einem Gasapparate geführt wurde. In der Vorlage setzten sich Krystalle von Cyanammonium in grosser Menge ab, und das aufgesammelte Gas war reines Wasserstoffgas. Die Zersetzung ist ganz einfach. Zwei Doppelatome Ammoniakgas nehmen 2 Atome Kohlenstoff auf und geben dafür 2 Doppelatome Wasserstoffgas ab, von $2\mathrm{N}\mathrm{H}^3$ entstehen $\mathrm{N}\mathrm{H}^4 + \mathrm{C}\mathrm{N}$ und $2\mathrm{H}$. Man erhält so viel Cyanammonium, dass die Operation als die vortheilhafteste Bereitungsmethode dieses vergänglichen Salzes angesehen werden kann.

Cyan, verbunden mit Schwefelwasserstoff. Bekanntlich bildet Cyan mit Schwefelwasserstoff zwei verschiedene Verbindungen. Die eine, von Gay-Lussac entdeckt, ist gelb, die andere, von Wöhler entdeckt, ist roth und kry-

*) Ann. de Ch. et de Phys. I, 117.

stallisirt. Diese Körper sind in Wöhler's Laboratorium von Völckel*) untersucht worden. Die Bereitungsmethode dieser Verbindungen besteht darin, dass man beide Gase gleichzeitig in Alkohol (oder Wasser, worin sie sich jedoch schwieriger bilden) leitet. Waltet Cyan vor, so erhält man die gelbe, und bei überschüssigem Schwefelwasserstoff erhält man die rothe Verbindung. Die gelbe Verbindung bildet sich inzwischen immer zuerst, und sie verwandelt sich nachher durch Aufnahme von Schwefelwasserstoff in die rothe. Daher muss man zur Darstellung der rothen Verbindung die Einleitung des Cyangases unterbrechen und dann noch eine Weile das Schwefelwasserstoffgas einströmen lassen, bis alles völlig gesättigt ist. Die gelbe Verbindung ist in Alkohol löslich und setzt sich daraus bei der Verdunstung in strahligen Krystallen ab. Die rothe Verbindung fällt allmälig in kleinen Krystallen nieder, welche zur Abscheidung von eingemischtem Schwefeläthyl mit Alkohol umkrystallisirt werden müssen.

Die *rothe Verbindung* wurde bei der Analyse zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	20,366	2	20,19
Stickstoff	23,243	2	23,38
Wasserstoff	3,479	4	3,30
Schwefel	53,312	2	53,13.

Zur Bestimmung des Atomgewichts wurde diese rothe Verbindung in kaltem Alkohol aufgelöst, die Lösung mit essigsaurem Bleioxyd ausgefällt, mit

*) Ann. d. Chemie und Pharmac. XXXVIII, 344.

Vermeidung eines Ueberschusses von diesem Bleisalze, und der schön gelbe Niederschlag gewaschen und im luftleeren Raume über Schwefelsäure getrocknet, worauf er bei der Analyse zusammengesetzt gefunden wurde aus:

	Gefunden		Atome	Berechnet
Kohlenstoff	7,26	7,53	2	7,49
Stickstoff	8,41	8,71	2	8,64
Wasserstoff	0,72	0,74	2	0,61
Schwefel	—	—	2	19,73
Blei . .	64,24	—	1	63,53.

Diese Verbindung, in welcher 1 Doppelatom Wasserstoff durch 1 Atom Blei ersetzt worden ist, legt dar, dass dieser Körper ein Sulfid ist, welches aus CNHS + HS besteht, worin das HS durch Schwefelmetalle ersetzt wird, in der angeführten Analyse durch PbS, auf dieselbe Weise, wie in wasserhaltigen Säuren das Wasser durch Sauerstoffbasen vertreten wird. Es hat ein der Cyanursäure analog zusammengesetztes Radical, wiewohl diese Säure davon durch die ungerade Zahl in ihrer Formel ($C^3N^3H^3O^3$) abzuweichen scheint, welche Abweichung jedoch vielleicht bei einer genaueren Untersuchung aller Sättigungsgrade dieser Säure verschwinden kann, z. B. wenn das cyanursaure Kali $= 2\dot{K} + 3CNHO^2$ ist, in welchem Fall dieses Sulfid einem niedrigeren Oxydationsgrade des Cyanur-Radicals entspricht, welches vielleicht in Zukunft dargestellt werden kann. Das Atomgewicht des Cyanursulfids ist $= 543,76$, und das der Verbindung mit Schwefelwasserstoff $= 757,4$ (nach dem alten Atomgewicht des Kohlenstoffs).

Die Verbindungen dieses Sulfids mit Schwefelalkalien haben keinen grossen Bestand. Die Kaliumverbindung wird erhalten, wenn man den rothen Körper in kalter concentrirter Kalilauge auflöst. Völckel hat jedoch nicht versucht, sie durch Verdunstung der mit dem Sulfid gesättigten Lösung im luftleeren Raume darzustellen. Wird die Lösung mit einem Ueberschuss von dem Kalihydrat gekocht, so findet eine Umsetzung der Bestandtheile des Cyanuradicals statt, und man erhält Cyankalium, Schwefelcyankalium und Schwefelkalium in der Flüssigkeit, wobei also der Wasserstoff in dem Cyanuradical auf Kosten des Sauerstoffs vom Kali oxydirt wird. Wird die Lösung vor dem Kochen mit Wasser verdünnt, so geht die Umsetzung noch weiter, und 1 Atom von dem Schwefelsalze bildet dann mit 2 Atomen überschüssigem Kalihydrat 2 Atome Schwefelkalium, 1 Atom oxalsaures Kali, 1 Doppelatom Ammoniak und 1 Atom Wasser. Aus diesem Grunde vergleicht sie Völckel mit einem Oxamid, worin die Sauerstoffatome gegen Schwefelatome ausgewechselt sind. Diese Vergleichung ist in Rücksicht auf die relative Atomenanzahl der Bestandtheile richtig, aber nicht in Betreff der chemischen Eigenschaften, denn in dem Oxamid kann nicht 1 Atom Wasser durch 1 Atom Bleioxyd oder Kali ersetzt werden.

Mit Kalium-Sulfhydrat bildet der rothe Körper beim Kochen Schwefelammonium und die gewöhnliche braune Cyan-Substanz, welche sich aus Cyanwasserstoffsäure und Cyanammonium absetzt. Ammoniakgas und flüssiges Ammoniak wirken nicht darauf. Von Chlorgas wird er bei gewöhnlicher

Temperatur nicht zersetzt, aber beim Erwärmen bildet sich Chlorschwefel. Salzsäuregas verändert ihn nicht, auch nicht bei +100°, aber durch Kochen mit verdünnter Salzsäure erhält man Salmiak, Oxalsäure und Schwefelwasserstoff. Schweflige Säure wirkt nicht darauf, auch nicht Kochen mit Quecksilberoxyd.

Die gelbe Verbindung konnte nicht hinreichend rein erhalten werden, um ein sicheres analytisches Resultat zu liefern. Sie verändert sich bei der Verdunstung, geschehe diese freiwillig oder in der Wärme, so leicht, dass man nur einen sehr kleinen Theil davon unzersetzt erhält, vermischt mit einem braunen schwefelhaltigen Körper. Gegen kaustisches Kali verhält sie sich wie die rothe Verbindung. Mit Silberauflösung gibt sie Schwefelsilber und Cyangas. Durch neutrales und basisches essigsaures Bleioxyd wird ihre Auflösung nicht gefällt. Mit essigsaurem Kupferoxyd gibt sie einen braungelben Niederschlag, der sehr schnell zersetzt wird. Es war nicht einmal möglich, eine Analyse davon zu versuchen. Aber ihre Zusammensetzung kann doch mit ziemlich grosser Wahrscheinlichkeit aus Gay-Lussac's Angabe bestimmt werden, dass sie durch Verbindung von 2 Vol. Cyangas und 3 Vol. Schwefelwasserstoffgas entsteht, welche $C^4N^4H^6S^3 = 2(\bar{C}\bar{N}\bar{H} + S) + \bar{H}S$ geben, d. h. 2 Atome Cyanursulfid mit 1 Atom Wasserstoffsulfid. Voelckel macht darauf aufmerksam, dass sie, wenn man die Atome verdoppelt, als Allantoïn, ($\bar{C}^4\bar{N}^4\bar{H}^5O^5 + \bar{H}$) betrachtet werden kann, worin die Sauerstoffatome gegen eine gleiche Anzahl von Schwefelatomen ausgewechselt worden sind.

S. M. Brown*) hat folgende sichere Bereitungsmethode des Paracyans angegeben: Man füllt ein, an dem einen Ende verschlossenes Rohr von geschmeidigen Eisen, welches 6 bis 7 Zoll lang und 1½ Zoll weit ist, mit Quecksilbercyanid, verschliesst das offene Ende mit einem eisernen Pfropf, der luftdicht eingeschraubt werden kann, und durch welchen ein Loch geht, in welches vorher gebrannter und mit Wasser angerührter Gyps gegossen und darin austrocknen gelassen worden ist, und erhitzt dieses Rohr zwischen Kohlen bis zum schwachen Rothglühen. Der Gypspfropf verliert dabei allmälig sein Wasser und wird porös. Das Cyanid wird nun unter einem höheren Druck zersetzt, das Cyan in Paracyan verwandelt, welches nichts anderes ist, als eine feuerbeständige isomerische Modification des Cyans, und das Quecksilbergas dringt allmälig durch die Poren des Gypses. Sobald das Hervorkommen des Quecksilberdampfes aufgehört hat, wird das Rohr aus dem Feuer gezogen, erkalten gelassen, und daraus das Paracyan mittelst einer Feder oder Fischbein und mit der Vorsicht herausgenommen, dass keine Eisentheile mitfolgen. Paracyan.

Von diesem Paracyan hat Brown angeführt, dass es in einem eingeschlossenen Raum, der jedoch für entwickeltes Gas einen geringen Ausweg hat, z. B. in einer kleinen Glaskugel, mit einem Rohr, welches in eine haarfeine Oeffnung ausgezogen worden ist, oder in einem Porcellantiegel mit Deckel, der in einem grösseren Tiegel mit

---

*) Phil. Transactions of the R. S. of Edinb. P. 841. P. 1. p. 245.

Gyps umgossen und dann damit völlig ausgetrocknet worden ist, beim fortgesetzten Weissglühen, unter allmäligem Abgeben von Stickgas, in Kiesel oder Silicium verwandelt werde.

Ich gehe in keine weitere Einzelheiten seiner Versuche hierüber ein, so wie ich auch die mit dem so erhaltenen Kiesel angestellten Versuche übergehe, indem man beim Lesen der Abhandlung keine Umstände einsehen kann, welche einen so merkwürdigen Irrthum veranlasst haben können, der uns wieder auf die alchemistische Bahn zurückführt, da er gleichzeitig gefunden zu haben glaubt, dass, wenn die Verwandlung in Kiesel in einem eisernen Gefäss vorgenommen werde, ausser Kieseleisen auch Rhodium entstehe.

Brown's Angabe ist von Tilley *) so wie von Brett und Denham Smith **) geprüft worden. Sie haben sie nicht bestätigt gefunden und dabei nicht mehr Kieselsäure erhalten, als das Quecksilbersalz ursprünglich als fremde Einmischung enthalten hatte. Gegen die Versuche der letzteren hat Brown ***) die Einwendung gemacht, dass sie das Paracyan nicht auf dieselbe Weise, wie er, bereitet hätten, und appellirt an bessere Prüfung.

Kiesel. Kieselsäure kann mit Wasserdämpfen verflüchtigt werden.

Jeffreys †) hat einen merkwürdigen Versuch über die Verflüchtigung der Kieselsäure mit Wasserdämpfen mitgetheilt. Er liess durch einen Fayence-Ofen, worin das zu brennende Gut eine

---

*) Ann. der Chem. und Pharm. XXXIX, 221.

**) L. and E. Phil. Mag. XIX, 295.

***) Daselbst, p. 388.

†) Ann. der Chem. und Pharm. XXXIX, 255.

höhere Temperatur hatte, als zum Schmelzen des Gusseisens erforderlich ist, eine grosse Menge Wasserdämpfe streichen, und fand nachher um die Oeffnung des Ofens, aus welcher die Wasserdämpfe wieder herauskamen, mehrere Pfunde Kieselsäure in Gestalt eines Schnee's abgesetzt. In Rücksicht auf die Verflüchtigung dieses an und für sich nicht in dieser Temperatur flüchtigen Körpers mit Wasserdämpfen, so haben wir schon ein solches Beispiel in der Borsäure, mit welcher dasselbe stattfindet, und dadurch erklären sich die meisten Sublimate von lockerer Kieselsäure, die bei verschiedenen metallurgischen Operationen erhalten werden, so wie auch die Verflüchtigung der Kieselsäure, welche Gaudin vor dem Knallgasgebläse beobachtet hat, dessen Wassergas die geschmolzene Säure wegführt.

Ozon.

Moleyns*) hat einige Versuche über die Hervorbringung des Ozons (Jahresb. 1842, S. 39) angestellt, und Schönbein's Angabe entgegen gefunden, dass es unter gewissen Umständen auch entwickelt werden kann, wenn Kohle oder elektropositivere Metalle den + Leiter bilden, selbst dass elektropositive Metalle dasselbe ausserhalb des elektrischen Stroms entwickeln können. Aber es kann nicht im luftleeren Raume oder in wasserfreier Luft hervorgebracht werden. Die Einzelheiten seiner Versuche sind noch nicht genauer bekannt geworden.

Metalle im Allgemeinen.

Ich führte im vorigen Jahresberichte, S. 86, einige Nachrichten über die von Schrötter entdeckte Bildung von Stickstoffmetallen an, welche

*) L'Institut, Nr. 406, p. 309.

dieser geschickte Chemiker mir privatim mitzutheilen die Güte gehabt hat. Nachher hat derselbe seine Versuche darüber ausführlich publicirt *). Genaue Analysen haben dargelegt, dass das Stickstoffkupfer $= \dot{N}Cu^3$ ist. Bei keinem von seinen Versuchen glückte es, den ganzen Gehalt an Kupferoxyd vollkommen zu Stickstoffkupfer zu reduciren, und dessen ungeachtet konnte aus den Analysen der Producte nicht entdeckt werden, dass die Zersetzung bei einem gewissen Verbindungsgrade zwischen dem Oxyd und dem Stickstoffmetall stehen blieb. Dies scheint also darauf zu beruhen, dass das Stickstoffkupfer das Oxyd einschliesst, so dass es am Ende durch dieses gegen die Einwirkung des Ammoniakgases geschützt wird.

Stickstoffchrom wird erhalten, wenn man Chlorchrom in Ammoniakgas erhitzt. Es ist ein braunes Pulver, welches sich in Sauerstoffgas etwa bei $+200^0$ entzündet und zu Chromoxyd verbrennt, wobei Stickgas und ein wenig salpetrige Säure entwickelt werden. Die Analyse geschah so, dass eine gewogene Menge Stickstoffchrom zu Chromoxyd verbrannt und der Stickstoffgehalt aus dem Gewichts-Unterschiede berechnet wurde. Die Zusammensetzung ergab sich dabei = 63,75 Chrom und 36,25 Stickstoff, was ziemlich nahe der Formel Cr^2N^5 kommt, die aber wenig Wahrscheinlichkeit hat. Vielleicht ist es ein Gemenge von zwei Stickstoffverbindungen in ungleichen Verhältnissen gewesen.

---

*) Ann. der Chem. und Pharmac. XXXVII, 129.

Grove*) hat gefunden, dass, wenn man Lösungen von Zink, Cadmium, Kupfer oder Gold, mit einem grossen Ueberschuss von Salmiak vermischt, der zersetzenden Einwirkung einer elektrischen Säule aussetzt, an dem negativen Leiter ein lockerer metallischer Niederschlag entsteht, welcher Stickstoffmetall ist, das beim Erhitzen Stickstoff ausgibt. Die Zinkverbindung hat 4,6, die Cadmiumverbindung 4,8, die Kupferverbindung 5,9 und die Goldverbindung 10,3 specif. Gewicht.

Bereitung der Oxyde durch Kochen der kohlensauren Metallsalze mit kaustischem oder unterchlorigsaurem Kali.

Böttger**) hat gezeigt, dass wenn man die kohlensauren Salze von Kupfer, Blei, Manganoxydul und Eisenoxydul einige Augenblicke mit einer concentrirten Lösung von Kalihydrat kocht, das wasserfreie Oxyd oder Oxydul in einer Form erhalten wird, worin sie sich gut erhalten. Von dem Eisenoxydul gibt er an, dass es Oxydoxydul sei, aber man sieht nicht ein, woher der Sauerstoff beim Kochen des kohlensauren Oxyduls während einiger Minuten unter Bedeckung mit der Kalilauge entnommen worden ist. Wird kohlensaures Manganoxydul mit einer hinreichenden Menge von einer Lösung der unterchlorigsauren Kalkerde gekocht, so erhält man reines Mangansuperoxyd, und aus kohlensaurem Nickel oder Kobalt bekommt man die niedrigsten Superoxyde derselben, wie dies schon lange bekannt gewesen ist.

Verbrennung von Metalldrähten in Chlorgas.

Böttger***) hat eine Methode beschrieben, Drähte von verschiedenen Metallen in Chlorgas anzuzünden, so dass sie dann mit demselben Glanz

*) Poggend. Ann. LIII, 363. LIV, 101.

**) Böttger's neuere Beiträge zur Chemie u. Physik. S. 10.

***) Daselbst, S. 71.

darin verbrennen, wie in Sauerstoffgas. Man füllt trockne Flaschen mit trocknem Chlorgas mittelst eines Rohrs, welches das Gas bis auf den Boden der Flasche führt, und verschliesst die Flasche mit einem eingeschliffenen Stöpsel, so bald sie mit Chlorgas ganz angefüllt ist und dieses oben heraus dringt. Der Metalldraht, welcher angezündet werden soll, wird in eine Spirale gedreht und an dem einen Ende desselben ein wenig zusammengedrücktes Blattgold befestigt. Beim Einführen des Drahts entzündet sich dieses und darauf der Metalldraht. Drähte von Argentan und Messing brennen mit dem grössten Glanz, und wenn die geschmolzene Chlorverbindung zu Boden fällt, so zerfährt sie in unzählige leuchtende Funken. Dünne Stahlfedern verbrennen darin wie in Sauerstoffgas, dicke glühen nur, wobei sie mit einem rothen Rauch von gebildeten Eisenchlorid umgeben werden. Kupfer, Antimon und Wismuth lassen sich auf diese Weise entzünden, aber nicht Blei, Zink, Zinn, Nickel, Silber, Gold, Palladium, Platin.

Ueberziehung eines Metalles mit einem andern mittelst des Einflusses eines elektrischen Stroms.

Ich erwähnte im letzten Jahresberichte, S. 109, eines gelungenen Versuchs von de la Rive, auf nassem Wege in einer neutralen Auflösung von Goldchlorid zu vergolden mittelst eines elektrischen Stroms, für den der Körper, welcher vergoldet werden soll, der negative Zuleiter ist. Diese Idee ist seitdem Gegenstand technischer Anwendung gewesen und hat eine ganz unerwartete Brauchbarkeit erreicht. Bei der Anwendung von Chlorid zeigte sich bald, dass die befestigte Goldhaut sehr dünn wurde, und abfiel, wenn sie dicker wurde. Dieser Umstand veranlasste El-

kington *), eine Auflösung von Kaliumgoldcyanid in Wasser zu versuchen, erhalten entweder durch Auflösung von Goldoxyd in Cyankalium, oder durch Vermischung von Goldchlorid in gehörigem Verhältniss mit Cyankalium. Die Vergoldung damit bleibt festsitzend, und sie kann von beliebiger Dicke erhalten werden, weil das Gold fortfährt sich in einer zusammenhängenden, glänzenden Haut abzusetzen, so lange die Operation fortdauert, so dass sich also durch Beobachtung der Zeit die Dicke der Goldhaut bestimmen lässt.

Dies ist nachher noch weiter von Ruoltz **) vereinfacht worden. Derselbe benutzt vorzugsweise eine Auflösung von Schwefelgold in Schwefelkalium, erhalten durch Fällung einer Goldlösung mit Schwefelwasserstoff und Auflösung des Niederschlags in Schwefelkalium, K. Diese Lösung gibt bei Anwendung des elektrischen Stroms von allen die schönste und solideste Vergoldung, und das Lösungsmittel für Gold ist weit weniger kostbar, als die Anwendung von Cyankalium. Damit können alle in dem elektrischen Strom negativ elektrischen metallischen Leiter vergoldet werden.

Die Platinirung geschieht auf ähnliche Weise am besten aus einer Auflösung von Kaliumplatinchlorid in kaustischem Kali. Ein Milligramm bedeckt gleichförmig eine Fläche von 50 Quadrat-Centimeter, wiewohl das Platinhäutchen nicht mehr als die Dicke des Hunderttausendten Theils eines Millimeters, d. h. $\frac{1}{296872}$ Dec. Linie hat.

---

*) L'Institut, Nr. 399, p. 271.

**) Daselbst, Nr. 414, p. 410.

Die Versilberung geschieht mit einer Auflösung von Cyansilberkalium, welches durch Auflösung von Silberoxyd in Cyankalium erhalten wird. Sie kann angewandt werden auf Gold, Platin, Kupfer, Messing, Bronce, Zinn, Eisen und Stahl. Für Messing und Kupfer fängt sie an alle anderen Versilberungsmethoden zu verdrängen.

Dieselbe Methode, nämlich die Anwendung einer Auflösung der Doppelcyanüre in Wasser, lässt sich zur Ueberziehung anderer Metalle mit Kupfer, Zinn, Kobalt, Nickel und Zink anwenden, aber sie wird doch nicht von technischer Wichtigkeit, da man weniger kostbare Auswege zur Ueberziehung mit Zink oder Zinn kennt.

Böttger*) hat gezeigt, dass sich Kupfer und Messing auf nassem Wege leicht verzinnen lassen, wenn man Zinnasche in Kalihydrat auflöst, auf den Boden der filtrirten Lösung eine Masse von Zinnspänen und auf diese die Kupfer- oder Messingstücke legt, und das Gemisch kocht. Hier entsteht nun der elektrische Strom durch die Berührung mit dem Zinn, und das, was die Lösung an ihrem Zinngehalt verliert, nimmt sie wieder von dem metallischen Zinn auf. Auf ähnliche Weise erhält man einen Zinküberzug in einer starken Lösung von Chlorzink, wenn man Zinkstücke hineinlegt, die von dem Gegenstande berührt werden, und das Gemisch kocht.

Alkali und Erden bildende Metalle. **Ammonium.**

Grove**) hat einige Versuche mit dem Ammonium-Amalgam angestellt. Dasselbe war aus

*) Ann. der Chemie und Pharm. XXXIX, 111.

**) Poggend. Ann. LIII, 363.

Kalium-Amalgam und Salmiak bereitet worden. Er umgab es mit einer Lösung von fester Kohlensäure in Aether, wodurch es erstarrte und sich in diesem Zustande unverändert erhielt. Im Erstarrungsaugenblicke zog es sich sichtbar zusammen. Es war in fester Gestalt spröde, auf dem Bruch dunkelgrau, ähnlich einem, eine Zeit lang der Luft ausgesetzt gewesenen Gusseisen. Es besass wenig oder keinen Metallglanz. Beim Schmelzen entwickelte sich daraus Ammoniak und Wasserstoffgas. Er hat den Versuch wiederholt, welchen ich vor mehr als 30 Jahren anstellte, nämlich das Ammonium in dem leichtflüssigen Metallgemisch von Zinn, Blei, Wismuth und ein wenig Quecksilber aufzufangen, aber er hat dabei dasselbe negative Resultat wie ich erhalten. Dagegen hat er einen anderen Versuch gemacht, welcher wohl weiter verfolgt zu werden verdient. Er leitete in eine starke Auflösung von Salmiak, die viel unaufgelösten Salmiak enthielt, zwei starke Platindrähte, von denen einer an ein Stück destillirten Zinks befestigt war. Dieser wurde der — Leiter für einen elektrischen Strom von einer 6paarigen Säule von der ungewöhnlich wirksamen Art, welche nach ihm die Grove'sche Säule genannt wird. Hierbei schossen von dem Zink eine Menge Blätter und Facetten aus, die im Betreff der Farbe und des Glanzes dem Graphit ähnlich waren, und welche sich zuweilen ablösten und in Folge der in ihnen entwickelten Gasblasen in die Höhe gehoben wurden, aber wieder niedersanken, wenn man sie zusammendrückte. Er nahm eine Portion davon heraus, befreite sie durch Pressen von der Lösung, wusch sie mit Wasser

und trocknete sie auf einem Sandbade bei mässiger Wärme. Pulverisirt hatten sie jetzt dieselbe Farbe, aber keinen Metallglanz mehr. Ihr specif. Gewicht war = 4,6. Sie leiteten die Elektricität. Bei der Auflösung in verdünnter Schwefelsäure entwickelten sie ein Gemisch von Wasserstoffgas und Stickgas, aber durch Uebersättigung der Säure mit Kali erfolgte keine Entwickelung von Ammoniak. 5 Gran des auf einem Sandbade getrockneten Pulvers gaben beim Glühen in einer kleinen vor der Lampe geblasenen Retorte, als Mittelzahl von 5 Versuchen, 0,73 Cub. Zoll Gas, welches aus Stickgas bestand, vermischt mit $1/4$ bis $1/3$ seines Volums an Wasserstoffgas. Der Rückstand in der Retorte war zusammengeschrumpft, er hatte seine Farbe behalten, war aber nicht geschmolzen. Im Halse der Retorte zeigte sich eine Spur von Feuchtigkeit. Keines von den S. 91 erwähnten Stickstoffmetallen, welche er auf elektrischem Wege darstellte, gab eine Spur von Wasserstoffgas. Es entsteht nun die Frage, woher kam der Wasserstoff aus der Zinkverbindung? Grove hält es für möglich, dass er vom zersetzten eingeschlossenen Wasser herrühre, wiewohl er bemerkt, dass die Zinkverbindung in derselben Hitze getrocknet worden wäre, wie die anderen Stickstoffmetalle, welche kein Wasser oder keinen Stickstoff gaben. Ist die Verbindung vielleicht ein Gemisch von Zinkammonium und Stickstoffzink gewesen? dass das Zink in dem Rückstande nicht geschmolzen war, erklärt sich hinreichend durch die Oxydation auf Kosten der in dem Gefäss eingeschlossenen Luft. Dieser Versuch verdient widerholt und das Verhalen genauer erforscht zu werden.

Schwefelammonium.

Fritzsche*) hat zwei vorher unbekannte Verbindungen von Ammonium mit Schwefel beschrieben, in welchen ein Doppelatom Ammonium mit 5 und mit 7 Atomen Schwefel verbunden ist.

Das *Pentasulfuretum* wird erhalten, wenn man in eine concentrirte Lösung von Ammoniumsulfhydrat von Neuem Ammoniakgas bis zur Sättigung leitet und soviel Schwefel zusetzt, als sich darin auflöst. Darauf wird das überschüssige Ammoniak mit Schwefelwasserstoff gesättigt; wenn dabei die Flüssigkeit nicht zu einer krystallischen Masse erstarrt, so muss von Neuem Ammoniakgas eingeleitet, mehr Schwefel zugesetzt und der Ammoniak-Ueberschuss mit Schwefelwasserstoff gesättigt werden. Bei diesem Verfahren ist der Zweck, in der ursprünglichen Quantität Wasser neue Quantitäten von der Verbindung zu bilden und mehr als die Flüssigkeit aufgelöst zu halten vermag. Ist sie dann zu einer krystallinischen Masse erstarrt, so wird das Gefäss gut verschlossen, gelinde bis zum Schmelzen erhitzt und erkalten gelassen, wobei das Pentasulfuretum in grossen Krystallen anschiesst, welche orangeroth gefärbt sind. Sie bilden oft ½ Zoll lange und ein Paar Linien dicke, vierseitige Prismen, mit schiefer auf die Seitenkante aufgesetzter Endfläche, der sich noch mehrere secundäre Flächen zugesellen. Sie zersetzen sich in der Luft. Schwefelammonium geht theils weg, theils verwandelt es sich in unterschwefligsaures Ammoniumoxyd, welches mit Schwefel vermischt zurückbleibt, aus dem es mit Wasser ausgezogen werden kann.

*) Pharmac. Centralblatt, 1841. S. 775.

Feuchtigkeit der Luft beschleunigt diese Veränderung bedeutend. Unter einer Glasglocke über Schwefelsäure geht Schwefelammonium weg, welches von der Schwefelsäure eingesogen wird, wobei sich beide zersetzen und ihren Schwefel abscheiden, der als ein Aggregat von kleinen Krystallen zurückbleibt, welche die Gestalt und den Zusammenhang der zerstörten Krystallen behalten. Auch in verschlossenem Gefäss erleiden sie auf Kosten der mit ihnen darin eingeschlossenen Luft eine Veränderung. Das Pentasulfuretum wird durch Wasser zersetzt, welches ein Bisulfuretum auflöst und 3 Atome Schwefel zurücklässt, aber sonderbar genug im Zustande von $S\gamma$, d. h. in Gestalt von zähem Schwefel, welcher allmälig erhärtet zu einem Haufwerk von mikroskopischen Krystallen. Dagegen lösen sie sich in Alkohol zu einer orangegelben Flüssigkeit, aus der allmälig Schwefel auskrystallisirt. Bei der Analyse wurden 18,41 Proc. Ammonium und 81,59 Proc. Schwefel gefunden $= 2NH^4 + 5S$.

Das *Heptasulfuretum* entsteht durch Abdunstung von Schwefelammonium von dem Vorhergehenden. Lässt man eine warme concentrirte Lösung von dem Pentasulfuretum unter einer grösseren Glasglocke erkalten, so setzt sich Schwefelammonium in Gestalt eines Thau's auf der Innenseite der Glocke ab, und in der Schale schiessen rothe Krystalle von dem Heptasulfuretum an. Durch gelindes Erhitzen der Lösung beim Zutritt der Luft oder in einem verschlossenen Gefäss unter Zusatz von mehr Schwefel wird es ebenfalls erhalten. Die Krystalle des Pentasulfuretums lassen bei ihrer Zersetzung in einem verschlossenen

grösseren Gefäss ein hohles Gerippe zurück, welches aus kleinen rothen Krystallen des Heptasulfuretums zusammengesetzt ist. Die Krystalle sind rubinroth und von anderer Form als die des Pentasulfuretums. Die Verbindung ist viel beständiger als das Pentasulfuretum, und sie lässt sich sehr gut in einem vollen und verschlossenen Gefäss aufbewahren, wenn man sie gegen directes Sonnenlicht und gegen starke Wärme schützt. Sie ist nicht löslich in Wasser und wird von diesem zersetzt, aber viel schwieriger und langsamer, als das Pentasulfuretum, die Zersetzung erfolgt selbst durch Salzsäure nicht sehr schnell. Wir treffen hier also wieder auf dasselbe, wie bei den Sauerstoffverbindungen, von denen nämlich die, welche aus 2 : 5 bestehen, eine weniger dauerhafte Zusammensetzung haben, wie die, welche aus 2 : 7 bestehen. Das Heptasulfuretum besteht aus 13,88 Ammonium und 86,12 Schwefel $= 2NH^4 + 7S$.

Schwefelbarium.

H. Rose *) hat gefunden, dass Schwefelbarium bei der Auflösung in Wasser partiell zersetzt wird; man erhält Bariumsulfhydrat, welches zuerst ausgezogen wird, dann eine Portion unzersetzten Schwefelbariums, darauf eine chemische Verbindung von Baryterdehydrat mit Schwefelbarium (ein Oxysulfuretum), und zuletzt reines Baryterdhydrat. Die Veranlassung zu dieser Entdeckung gab die von Wittstock als vortheilhaft gefundene Bereitungsmethode des Jodkaliums, darin bestehend, dass man Schwefelbarium (erhalten durch Glühen des Schwerspaths mit Kohlenpulver) mit einem Gemisch von Jod und Wasser zersetzt

*) Privatim mitgetheilt.

und die Auflösung mit kohlensaurem Kali fällt, wobei er die Beobachtung gemacht hatte, dass wenn man eine Lösung von Schwefelbarium in Wasser mit Jod bis zur Abscheidung des Schwefels versetzt, die Flüssigkeit ganz sauer wird. Um hiervon die Ursache zu entdecken, stellte Rose Versuche an und fand, dass die erste Lösung in Wasser, welche man von dem so bereiteten Schwefelbarium bekommt, das Bariumsulfhydrat enthält, dessen Wasserstoffsulfid das Jod unter Ausfällung von Schwefel in Jodwasserstoffsäure verwandelt. Als er dann das Schwefelbarium mit gleich grossen Portionen Wasser nach einander auszog, erhielt er die oben angeführten Verbindungen. Das dabei ausgezogene reine Schwefelbarium erlitt bei der Wiederauflösung in Wasser, kalt oder warm, dieselbe Zersetzung. Das Oxysulfuretum wird in grossen und regelmässigen Krystallen aus Auflösungen von Schwefelbarium angeschossen erhalten, wenn man sie in einem verschlossenen Gefäss einige Zeit verwahrt. Die Krystalle, welche Rose analysirte, bestanden aus $\dot{\mathrm{B}}\mathrm{a} + 3\acute{\mathrm{B}}\mathrm{a} + 27\dot{\mathrm{H}}$. Ein analoges Verhalten zeigt Schwefelstrontinm und Schwefelcalcium.

Beryllerde. Rose*) hat ferner in seinem Laboratorium Versuche über die Zusammensetzung der Beryllerde anstellen lassen. Diese Zusammensetzung war bisher aus der Zusammensetzung eines ihrer Salze mit Schwefelsäure, erhalten durch Sättigung der kohlensauren Beryllerde mit Schwefelsäure, berechnet worden. Aber die Beryllerde gibt mit

*) Privatim mitgetheilt.

der doppelten Quantität Schwefelsäure, als in diesem Salz enthalten ist, ein in grossen Octaëdern krystallisirendes Salz, welches sich vorzugsweise bildet. Rose hielt es daher für möglich, dass dieses das eigentliche neutrale Salz sein könnte. Um hierüber Aufklärung zu erhalten, liess er von Awdejew Chlorberyllium analysiren, dadurch hervorgebracht, dass Chlorgas über ein Gemisch von Kohle und Beryllerde geleitet wurde. Dabei zeigte sich, dass die Beryllerde doppelt so viel Sauerstoff enthalten muss, als bisher angenommen worden ist, und dass folglich ihr Atomgewicht nur halb so gross ist, als das bisher angenommene. Die Versuche über die genauen Zahlen, zu welchen man durch diese Analyse gelangen kann, waren noch nicht vollendet. Rose hält es jedoch für wahrscheinlich, dass die Beryllerde, gleichwie die Thonerde, aus 2 Atomen Radical und 3 Atomen Sauerstoff besteht, und er bemerkt als nächste Folge von dieser veränderten Ansicht über die Zusammensetzung der Beryllerde, dass dann in den natürlichen Doppelsilicaten von Beryllerde und Thonerde, worin nach der älteren Ansicht die Beryllerde mit doppelt so viel Kieselsäure als die Thonerde verbunden angenommen wird, beide Erden als auf demselben Sättigungsgrade und zu gleicher Atomanzahl enthalten anzunehmen sind. Die Formel des Smaragds wird dann nicht $\ddot{G}\ddot{S}i^4 + 2\ddot{A}l\ddot{S}i^2$, sondern $\ddot{G}\ddot{S}i^2 + \ddot{A}l\ddot{S}i^2$, die des Euklases nicht $\ddot{G}\ddot{S}i^2 + 2\ddot{A}l\ddot{S}i$, sondern $\ddot{G}\ddot{S}i + \ddot{A}l\ddot{S}i$. Die des Phenakits wird $= \ddot{G}\ddot{S}i$, die des Cymophans $= \ddot{G}\ddot{A}l^3$, und die des Leucophans $= NaFl + \ddot{G}\ddot{S}i + \dot{C}a^3\ddot{S}i^2$.

Elektronegative Metalle. Chromoxydhydrat.

Schrötter*) hat die Zusammensetzung des Chromoxydhydrats untersucht, und sie nach dem Trocknen desselben bei + 100° = C̈r + 6Ḣ gefunden.

Schwefelchrom.

Harten**) hat das Schwefelchrom untersucht. Es wird erhalten, wenn man Chromoxyd in einem Porcellanrohr bis zum Weissglühen erhitzt, durch welches ein Strom von gut getrocknetem Schwefelwasserstoff geht, so lange sich noch Wasser bildet. Es ist schwarz, pulverförmig, verbrennt leicht auf Platinblech zu Chromoxyd und schwefliger Säure. Leitet man Schwefelwasserstoff über trockne Chromsäure, so wird sie mit lebhafter Feuererscheinung zersetzt, und man erhält ein geschmolzenes Schwefelchrom, welches eine eisengraue Farbe hat. Dabei entwickeln sich Schwefel und Wasser. Beide haben gleiche Zusammensetzung, nämlich = C‴r.

Antimonwasserstoff.

Lassaigne***) hat das Antimonwasserstoff untersucht. Es wird am besten erhalten, wenn man 2 Theile Antimon und 3 Th. Zink zusammenschmilzt, und diese Verbindung in verdünnter Schwefelsäure auflöst. Eine Legierung von 3 Th. Zink oder auch von gleichen Theilen beider Metalle wird von der Säure wenig oder nicht angegriffen, und wenn sie anfängt Gas zu entwickeln, so hört dies bald wieder auf. Das Gas, was er bekam, enthielt jedoch nicht mehr Antimonwasserstoffgas als 2 Procent von seinem Volum, aber

---

*) Poggend. Ann. LIII, 515.

**) Ann. der Chemie und Pharmac. XXXVII, 349.

***) Journ. de Chem. Medic. VIII, 440.

es besass, gerade den bisherigen Angaben über dieses Gas entgegen, einen schwachen Geruch nach faulen Eiern, wiewohl es eine Lösung von essigsaurem Bleioxyd nicht fällte. Wurde das Gas durch ein bis zum Kirschrothglühen erhitztes Rohr geleitet, so setzte es Antimon ab; dasselbe geschah, wenn es in einer Glasglocke längere Zeit dem Einfluss des directen Sonnenlichts ausgesetzt wurde. Dabei konnte keine wesentliche Volum-Veränderung beobachtet werden, was leicht begreiflich ist, da das Gas nur 2 Procent Antimonwasserstoff von seinem Volum enthielt. Beim Durchleiten des Gases durch eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd fiel Antimonsilber nieder, welches aus $SbAg^3$ bestand, woraus also *folgt*, dass das Gas aus SbH^3 besteht, wie man vermuthet hatte, und dass es in 100 Gewichtstheilen 97,734 Antimon und 2,266 Wasserstoff enthält.

Zur Hervorbringung dieses Gases ist noch keine Methode gefunden worden, die es ganz rein und frei von beigemengtem Wasserstoffgas liefert. Eine richtige Bereitungsmethode bleibt also immer noch aufzusuchen übrig. Hierzu verdient es untersucht zu werden, was erhalten wird, wenn man trocknes Salzsäuregas durch ein Rohr leitet, welches gefüllt ist mit grobem Pulver von Zn^3Sb, oder mit einer anderen, das Antimon in demselben Verhältnisse enthaltenden Legierung; denn dass die Gegenwart von Wasser der Bildung dieses Gases in grösserer Menge hinderlich ist, sieht man schon daraus, dass Antimoniumkalium in Wasser nur Wasserstoff gibt.

Antimonoxyd.

Boursons Angabe (Jahresb. 1841, S. 91), dass metallisches Antimon durch verdünnte Sal-

petersäure nicht zu $\overset{....}{Sb}$, sondern zu $\overset{.....}{Sb}$ oxydirt werde, ist nicht richtig befunden worden.

A. Rose*) hat hierüber verschiedene Versuche angestellt. 2 Theile metallisches Antimon wurden mit einem Gemisch von 4 Th. reiner Salpetersäure und 8 Th. Wasser gekocht, so lange dabei noch Zersetzung der Säure stattfand. Das erhaltene Oxyd hatte einen Stich ins Graue von noch nicht oxydirtem Antimonpulver. Durch Verdoppelung der Quantität von Säure auf dieselbe Menge von Metall wurde ein weisseres Antimonoxyd erhalten, worin sich jedoch noch ein sehr geringer Rückhalt von metallischem Antimon fand. Er untersuchte diese Oxyde auf den Gehalt an antimoniger Säure auf die Weise, dass er $1\frac{1}{2}$ Th. Oxyd in einer Atmosphäre von Kohlensäuregas mit $3\frac{1}{2}$ Th. reinen Schwefelantimons zusammenschmolz, wobei eine Einmischung von $\overset{.....}{Sb}$ zu $\overset{....}{Sb}$ reducirt wird unter Entwickelung von schwefligsaurem Gas, dessen Quantität eine Bestimmung der Quantität des höheren Oxyds möglich macht. Das erste von diesen Oxyden gab, nachdem es durch Schlämmen von metallischem Antimon befreit worden war, keine Spur von schwefliger Säure, und das letzte gab nur geringe Spuren davon. Gleiche Resultate wurden erhalten, wenn diese beiden Versuche selbst ohne Wasserzusatz gemacht wurden, aber beim Kochen von 1 Th. Antimon mit 8 Th. Salpetersäure von 1,2 specif. Gewicht bildete sich ein metallfreies Oxyd, worin viel mehr antimonige Säure enthalten war.

---

*) Poggend. Ann. LIII, 161.

Die beste Bereitungsmethode des reinen Antimonoxyds besteht nach A. Rose darin, dass man Schwefelantimon in einer Retorte in concentrirter Salzsäure auflöst, von der Lösung zunächst überschüssige Säure und Wasser abdestillirt, darauf mit gewechselter Vorlage das gebildete Chlorantimon, und dieses mit Wasser zersetzt, worauf das dadurch gefällte Pulver mit kohlensaurem Natron ausgekocht, dann mit Wasser gewaschen und getrocknet wird.

Elektropositive Metalle. Platin in fein vertheiltem Zustande.

Böttger*) hat eine sehr einfache Methode angegeben, Platin in dem hohen Grade von Vertheilung darzustellen, worin es Platinschwarz genannt zu werden pflegt. Sie besteht darin, dass man die unlöslichen Verbindungen von Platinchlorid mit Chlorammonium mit verdünnter Schwefelsäure übergiesst und in das Gemisch ein Stück reines Zink einsetzt. Nach nicht sehr langer Zeit ist das Platin in Gestalt eines schwarzen Pulvers reducirt, welches zuerst mit Salzsäure und dann mit Wasser gewaschen wird. Es ist klar, dass die Feinheit dieses Pulvers von der Feinheit der Theile der angewandten Platinsalze abhängt, welche deshalb vor der Reduction zum feinsten Pulver gerieben werden können. Das schwarze Pulver hat die katalytische Kraft des Platins im höchsten Grade.

Gros's und Reiset's Platinbasen.

Ich theilte im letzten Jahresberichte, S. 104, einen Bericht über die beiden merkwürdigen Basen mit, welche aus Platinchlorid durch Ammoniak entstehen, von denen die eine Gros,

*) Ann. der Chem. und Pharmac. XXXVII, 116.

die andere Reiset entdeckt hat. Kane*) hat angegeben, dass Gros's Base ($= PtCl NH^2 + NH^4 + 2Aq.$) isolirt dargestellt werden kann, wenn man Platinchlorid mit Ammoniak behandelt, bis eine farblose Lösung entstanden ist (wie dieses dabei zugeht, ist nicht angegeben worden), und diese Lösung dann mit Alkohol fällt, wobei sich die Base in fester Gestalt abscheidet, welche hernach mit Säuren die Gros'schen Salze gibt. Leitet man einen Ueberschuss von Ammoniakgas über Platinchlorid, so erhält man das salzsaure Salz der Gros'schen Base. Vermuthlich werden diesen, in den Einzelheiten noch so unvollständigen Angaben künftig noch vollständigere folgen.

In Rücksicht auf die Formel, welche im letzten Jahresberichte, S. 105, für Reiset's Base angegeben wurde, so muss davon 1 Atom Wasser abgezogen werden, welches zwar in der Base enthalten ist, aber nur als Hydratwasser, und welches durch Säuren daraus ausgetrieben wird. Bei einem Besuch, welchen dieser ausgezeichnete junge Chemiker im vergangenen Herbst hier in Stockholm machte, hatte derselbe die Güte, mir verschiedene von den von ihm dargestellten Praeparaten und die Resultate seiner Analysen davon mitzutheilen. Das empirische Resultat dieser Analysen besteht darin, dass die Base im wasserfreien Zustande aus $Pt + 4N + 12H + O$ besteht, dass sie in diesem Zustande durch Austreibung des Wassers in einer richtig getroffenen Temperatur erhalten werden kann, und dass sie sich hernach

*) L. and. E. Phil. Mag. XVIII, 295.

mit Sauerstoffsäuren verbindet. Hieraus folgt, dass in der Base der Paarling des Ammoniumoxydes nicht $\dot{P}tNH^3$, d. h. Platinoxydul-Ammoniak, sondern $PtNH^2$, Platinamidür ist, und daraus wiederum, dass die Formel für die ganze Base $= PtNH^2 + \dot{N}H^4$ wird.

Wittstein *) hat folgende Bereitungsmethode des Platinoxyds angegeben. Man löst ein bestimmtes Gewicht Platin in Königswasser auf, setzt für jedes aufgelöste Atomgewicht Platin 2 Atomgewichte concentrirter Schwefelsäure hinzu, und verdunstet die Lösung bis zur Trockne, gegen das Ende unter beständigem Umrühren, so lange noch ein Geruch nach Salzsäure oder Salpetersäure bemerkt wird. Der schwarze pulverförmige Rückstand, welcher nun hauptsächlich aus schwefelsaurem Platinoxyd besteht, wird in Wasser aufgelöst, aus der Lösung die Schwefelsäure durch salpetersauren Baryt gefällt, die Flüssigkeit filtrirt und aus derselben das aufgelöste Platinoxyd durch Digestion mit 2 Atomgewichten reiner kohlensaurer Kalkerde gefällt, darauf mit concentrirter Essigsäure digerirt, um einen Rückhalt von Kalkerde auszuziehen, und mit verdünnter Essigsäure so lange gewaschen, als das Durchgehende noch durch Oxalsäure getrübt wird. Man erhält auf diese Weise ein umbrabraunes Oxydhydrat, welches nach Wittstein's Analyse aus $\ddot{P}t + 2\dot{H}$ besteht. Beim Erhitzen wird es explodirend zersetzt, wobei Sauerstoffgas und Wasser weggehen, und fein zertheiltes Platinpulver zurückbleibt, von Platinoxyd.

*) Buchn. Repert. XXIV, 45.

dem ein Theil bei der Explosion umhergeworfen wird.

Iridium. G. Rose *) hat dargelegt, dass Iridium eine bestimmte Dimorphie zeigt. In allen seinen drei natürlichen Verbindungen mit Osmium in mehreren ungleichen aber bestimmten Verhältnissen, bildet es Hexagonaldodecaëder, was beweist, dass jedes der beiden Metalle für sich dieselbe 3 und 1 achsige Krystallform haben muss. Dagegen schiesst es in Verbindung mit 20 Procent Platin, in dem sogenannten gediegenen Iridium, in Hexaedern an, welche ebenfalls die Form des gediegenen Platins mit nur 2 oder 5 Procent Iridium ist, und welche Form auch das Eisen hat. Da Iridium, Osmium und Platin in ihren Doppelchloriden unter sich isomorph sind, so kann dies wohl zu der Vermuthung führen, dass man bei allen dreien in Zukunft dieselbe Dimorphie antreffen werde.

Palladium. Biewend **) hat gezeigt, dass Palladium, so wie es durch Ausglühen des Cyanpalladiums erhalten wird, zusammengeschweisst werden kann, ganz so wie Platin, wiewohl es auf diese Weise doch nicht so leicht wie Platin, ohne an den Kanten zu bersten, ausgeschmiedet werden kann.

Phosphorsilber. Böttger ***) hat eine Methode angegeben, um Gypsmodelle, die man für galvanoplastische Versuche anzuwenden beabsichtigt, mit Phosphorsilber zu überziehen. Man überstreicht das Modell mit einer verdünnten Lösung von salpetersaurem

*) Poggend. Ann. LIV, 537.

**) Journ. für pract. Chemie, XXXIII, 248.

***) Ann. d. Chemie und Pharmac. XXXIX, 180.

Silberoxyd, setzt eine Glasglocke darüber und leitet in diese selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas, dadurch leicht zu bereiten, dass man ein Paar Gran Phosphor in einer Retorte mit einer Auflösung von Kalihydrat in Alkohol kocht. Innerhalb weniger Augenblicke ist das Modell mit einer Haut von Phosphorsilber überzogen, welches ein guter Leiter für die Electricität ist.

Kohlensilber.

Gerhardt und Cahours *) geben an, dass beim Glühen des cuminsauren Silberoxyds, eines Salzes, welches weiter unten bei den flüchtigen Oelen beschrieben werden soll, in einem offenen Gefäss ein gelber matter Rückstand erhalten wird, der vollkommen der Einwirkung von Hitze widersteht. Er wurde bei der Analyse zusammengesetzt gefunden aus 5,52 Kohlenstoff und 94,48 Silber $= AgC$. Verdünnte Salpetersäure löst daraus das Silber auf mit Zurücklassung von Kohle.

Kupferpulver.

Osann **) hat eine Methode angegeben, um Medaillen, Siegel, u. s. w., in Kupfer abzudrücken, welche sich auf folgendes Princip gründet: Man reducirt fein geriebenes reines Kupferoxyd mit Wasserstoffgas bei einer Temperatur, die nicht bis zur Glühhitze steigt. Das so erhaltene pulverförmige und durch Flor abgesiebte Kupfer wird auf das Modell 4 bis 5 Linien dick gelegt in einer geeigneten Vorrichtung, worin das Kupferpulver zusammengepresst werden kann, entweder mit einer Schraube oder zuerst durch Händedruck und darauf mit einem Hammerschlag auf

*) Poggend. Ann. LII, 406.
**) Ann. de Ch. et de Phys. I, 76.

den Stempel. Der Abdruck wird sehr vollkommen, aber er bekommt keinen sehr festen Zusammenhang, wenn er nicht in einem gegen Luftzutritt geschützten Raum durchgeglüht wird, wodurch er grössere Festigkeit erhält, als gegossenes Kupfer. Er zieht sich dabei etwas im Volum zusammen und bekommt dadurch sehr scharf ausgedruckte Figuren. Da dies nur eine interessante technische Anwendung des Kupfers ist, so verweise ich in Betreff der Einzelheiten der Ausführung auf die Abhandlung.

Böttger*) hat gezeigt, dass das Kupferpulver für diesen Zweck viel leichter, vollkommener und ohne besonderen Zeitverlust und Kosten erhalten werden kann, wenn man eine Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd im Kochen mit metallischem Zink fällt. Das lockere gefällte Kupfer wird von überschüssigen Zinkstücken befreit, eine Weile mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, um alle Spuren von Zink auszuziehen, mit Wasser gewaschen, und in einer tubulirten Retorte in der Wasserbadwärme getrocknet, während man einen Strom von Wasserstoffgas hindurch leitet. Dieser Kupferniederschlag hat so wirksame Verwandschaften, dass er schwierig aufzubewahren ist, ohne dass er sich allmälig in Kupferoxydul verwandelt. Vermischt man ihn mit einem halben Atomgewicht wohl getrocknetem Sulphur praecipitatum, so vereinigen sie sich nach einer Weile des Zusammenreibens unter Feuer-Erscheinung zu Schwefelkupfer.

Uran. Das Uran ist der Gegenstand einer Arbeit von

*) Ann. der Chemie und Pharm. XXXIX, 172.

Peligot*) gewesen. Zunächst versuchte er, das essigsaure Uranoxyd zu analysiren; „weil man", äussert er, „das Atomgewicht des Uranoxyds zu bestimmen gesucht habe, ohne irgend ein Salz desselben zu analysiren." Dies zeigt, dass Peligot sich nicht die Mühe gegeben hat, von den darüber angestellten Versuchen Kenntniss zu nehmen. Ich will keine Einzelheiten von dieser Analyse anführen, welche zu dem Resultat geführt hat, dass das Atomgewicht des metallischen Urans = 1700 ist, weil diese Zahl weder mit einer der von Arfvedson angegebenen übereinstimmt, noch mit der für das Uran gefundenen specifischen Wärme, zu deren Bestätigung die Versuche eigentlich vorgenommen wurden.

In einer späteren Arbeit**) hat Peligot angegeben, dass man durch Glühen eines Gemenges von Uranoxydul und Kohlenpulver in Chlorgas eine sublimirte flüchtige Chlorverbindung erhält, die octaëdrische Krystalle bildet, eine tief grüne Farbe hat, mit Wasser eine Auflösung gibt, aus welcher Ammoniak ein braunes Oxyd niederschlägt, und welche durch die Zersetzung mit einem Silbersalz 73 Th. Oxydul und 37 Th. Chlor gibt. Das Oxydul enthält nach Peligot's Rechnung 70,4 Metall. Die Summe wird dann nicht 100, sondern 107,4. Es ist also klar, dass diese 70,4 Sauerstoff enthalten, und dass sie zusammengesetzt gewesen sein müssen aus 62,04 Uran und 8,36 Sauerstoff, was ein wenig mehr ist als dreimal so viel, wie die Quantität von Sauerstoff (2,6),

*) Journ. für pract. Chemie, XXIII, 494.
**) Journ. de Pharmac. XXVII, 525.

welche von 73 Th. des grünen Oxyduls durch Wasserstoff weggenommen werden.

Um nun zu beweisen, dass dies wirklich der Fall ist, calcinirte er Uranoxydul mit Lampenrus, leitete dann im Glühen Wasserstoffgas darüber, und fand, dass sich dabei kein Wasser bildet, und dass also das Uran in so weit reducirt worden war, als dies Kohle und Wasserstoff vermögen. Darauf leitete er reines und trocknes Chlorgas darüber, wobei er unter Entwickelung von Kohlensäuregas und Kohlenoxydgas, sublimirtes grünes octaëdrisches Uranchlorür erhielt.

Das so erhaltene Chlorür wird, in Wasser aufgelöst, durch Ammoniak zersetzt in Salzsäure und in das Oxyd, welches man bei der Reduction des grünen Oxyds mit Wasserstoffgas erhält. Diese grüne Chlorverbindung besteht nach seinen Analysen, deren Einzelheiten noch nicht mitgetheilt worden sind, aus 37,1 Chlor und 62,9 Uranmetall, woraus folgt, dass das Atomgewicht des Urans = 750 ist, und dass das Oxyd (das mit Wasserstoffgas reducirte Uran), bestehend aus 1 Atom Uran und 1 Atom Sauerstoff, das Atomgewicht 850 hat, welches verdoppelt 1700 gibt, oder die Zahl, welche er aus seiner Analyse des essigsauren Urans gezogen hat.

Um dies ausser allen Zweifel zu setzen, zersetzte er das auf diese Weise erhaltene wasserfreie Uranchlorür in einem Platintiegel mit Kalium; die Zersetzung erfolgte bei einer wenig erhöhten Temperatur mit äusserster Heftigkeit, wobei der Tiegel weissglühend wurde. Als die erkaltete Masse in Wasser gelegt wurde, entstand Entwickelung von Wasserstoffgas. Das Metall

schied sich theils in Gestalt von Pulver ab, theils auf der Innenseite des Tiegels in Form von metallisch glänzenden Flittern und Fäden, welche eine gewisse Geschmeidigkeit besitzen und gefeilt werden können. Peligot betrachtet sie als durch die Hitze geschmolzenes Uran. (Solche Reductionen pflegt man nicht in Platingefässen vorzunehmen, weil dabei Kaliumplatin gebildet wird, welches mit Wasser zersetzt wird, so dass Platin abfällt und sich dem übrigen Reducirten beimengt). Das auf diese Weise erhaltene Uran ist sehr brennbar. Es kann schon auf Papier entzündet werden, wenn man dieses erhitzt, wobei die Uranstückchen mit vielem Glanz verbrennen, ehe das Papier Feuer fängt. Es kann unter Wasser aufbewahrt werden, ohne dass es auf dieses zersetzend wirkt. Aber es löst sich in Säuren mit Entwickelung von Wasserstoffgas und gibt dabei grüne Lösungen, die durch Ammoniak braun gefällt werden. Mit Chlor verbindet es sich unter Feuer-Erscheinung und bildet dabei das vorhin erwähnte Chlorür. Mit Schwefel verbindet es sich unter Feuer-Erscheinung bei der Schmelzhitze des Schwefels. Peligot wird uns künftig 5 verschiedene Uranoxyde kennen lehren.

Die Resultate, welche er aus diesen Versuchen entnimmt, sind folgende:

1. Das, was wir bisher für metallisches Uran gehalten haben, ist eine Verbindung von 1 Atom Radical und 1 Atom Sauerstoff. Es kann ganz einfach *Uran* genannt werden.

2. Der Körper, welchen Kalium aus Uranchlorid abscheidet, ist das wirkliche Metall, welches *Uranium* genannt werden kann.

3. Uran ist ein zusammengesetztes Radical, welches aus Uranium und Sauerstoff besteht, und welches die Rolle eines einfachen Körpers oder eines gewöhnlichen Metalls spielt, mit einem Wort, es ist ein zusammengesetztes Metall.

Die neue französische chemische Schule ist eben so sehr der Aufstellung ungewöhnlicher, auf unsichere oder auf zu wenig geprüfte Gründe gebauter Theorien ergeben, als die ältere vorsichtig, gründlich und tiefdenkend war.

Peligot's Versuche sind für die Geschichte des Urans von der grössten Wichtigkeit. Ich habe daher seinen Versuch, Uranoxydul mit Kohlenpulver, zuerst für sich und hernach in Chlorgas zu glühen, wiederholt und habe dabei seine Angabe vollkommen bestätigt gefunden. Das sublimirte Chlorür ist wenig flüchtig und es setzt sich ganz in der Nähe der Stelle an, wo das Rohr zu glühen aufhört, so dass, wenn diese Stelle nicht erweitert ist, der Durchgang des Kohlenoxydgases bald verhindert wird. Aus dem dabei erhaltenen Chlorid reducirt Kalium einen Körper, der die von Peligot angegebenen Eigenschaften besitzt. Dagegen fand ich, dass das bekannte Doppelchlorid von Kalium und Uran, welches eine hohe Temperatur verträgt, ohne zersetzt zu werden, und welches also völlig wasserfrei erhalten werden kann, bei derselben Behandlung mit Kalium eine noch heftigere Reductions-Erscheinung hervorbringt, dass das Reducirte aber derselbe Körper ist, welcher durch Reduction des grünen Oxyds mit Wasserstoffgas erhalten wird, und dieser ist wiederum derselbe Körper, welchen Ammoniak aus dem von Peligot entdeckten Chlorür

fällt. Zwischen ihnen besteht nur der Unterschied, dass der letztere ein Hydrat ist, welches sich in Säuren löst, während der bei der Reduction mit Wasserstoffgas erhaltene durch das Glühen unlöslich geworden ist.

Jetzt entsteht die Frage: was sind, in Rücksicht auf dieses Oxyd, die beiden früher bekannten Oxyde, nämlich das grüne und das gelbe? Machen diese wirklich eine solche Ausnahme von dem Verhalten der gewöhnlichen Metalloxyde, dass ihr Säure-Sättigungsvermögen nur der Sauerstoffquantität entspricht, welche sie bei der Reduction mit Wasserstoffgas verlieren? Dass Peligot ein solches Verhalten voraussetzt, welches auch mit den Resultaten übereinstimmt, die bereits aus den Versuchen mit den Oxyden des Urans abgeleitet worden sind, ist aus der von ihm aufgestellten Theorie klar, dass das mit Wasserstoffgas Reducirte ein zusammengesetztes metallisches Radical sei, welches aus 2 Atomen Uranium und 2 Atomen Sauerstoff bestehe.

Wir wollen zunächst die Zahlenresultate von Peligot in Betrachtung ziehen. Nach seinen Versuchen (nach der Analyse des neuen Chlorürs durch Fällung mit Ammoniak und darauf mit salpetersaurem Silberoxyd) hat das Uranium 75,0 Atomgewicht, und das mit Ammoniak aus dem Chlorür gefällte Oxyd ist $= U + O$. Es besteht dann in 100 Theilen aus 88,222 Uranium und 11,778 Sauerstoff. Es ist klar, dass wenn diese Zahlen richtig wären, der Sauerstoff, welcher bei der Wiederverbrennung von 100 Th. des mit Wasserstoff reducirten Uranoxyds zu grünem Uranoxyd aufgenommen wird, ein Multiplum mit ei-

ner ganzen Zahl von den in dem verbrannten Körper vorher enthaltenen Sauerstoff sein würde. Ueber diese Quantität besitzen wir ältere Versuche von Arfvedson (K. Vet. Acad. Handl. 1822, p. 411), von mir (das. 1823, p. 155) und neuere von Marchand (Journ. f. pract. Chemie, XXIII, 498), deren Resultate ich hier anführen will. Zwei Versuche von Arfvedson zeigten, dass 100 Th. des mit Wasserstoffgas reducirten Urans 3,695 und 3,73 an Gewicht zunehmen, wenn sie zu grünem Oxyd verbrannt wurden. Ein Versuch von mir gab 3,685 und Marchand's Versuch 3,668. Nimmt man hieraus eine Mittelzahl, so erhält man 3,694, oder genau dieselbe Zahl des einen Versuchs von Arfvedson. Aber $\frac{11,778}{3,694} = 3,188$. Daraus ist es klar, dass Peligot's Zahl etwas zu gross ist, und dass sein neues Oxyd bei der Verbrennung $\frac{1}{3}$ so viel Sauerstoff aufnimmt, als es bereits schon enthält, was auch der Fall ist mit Eisenoxydul und Manganoxydul, wenn sie in Oxydoxydule verwandelt werden. Ich nehme ausserdem als entschieden an, dass die Verbrennungsversuche, wenn sie auch noch nicht die höchste erreichbare Genauigkeit erreicht haben mögen, doch von einer Beschaffenheit sind, dass sie unvergleichbar zuverlässigere Resultate geben, als durch die Analyse des Chlorürs auf nassem Wege erhalten werden können. Legen wir dann 3,694 der Berechnung zu Grunde, so wird das Atomgewicht des Urans = 802,49; nehmen wir Arfvedson's höchste Zahl 3,73, so wird es 800,9. Das von Peligot entdeckte Oxyd des Urans, welches wir mit allem Grunde Uranoxydul

nennen können, besteht dann in 100 Theilen aus 88,92 Th. Uran und 11,08 Th. Sauerstoff. Es ist = $\dot{U}$.

Nun wollen wir genauere Kenntniss von seinen Eigenschaften nehmen, um zu sehen, ob es nach den von mir darüber angestellten Versuchen als ein zusammengesetztes metallisches Radical betrachtet werden kann.

Es wird aus U€l durch kaustisches Ammoniak in dunkelbraunen voluminösen Flocken gefällt. Werden diese mit ausgekochtem Wasser gewaschen und im luftleeren Raume über Schwefelsäure getrocknet, so erhält man eine schwarze Masse, welche ein graues, sich ins Grüne ziehendes Pulver gibt. Beim Glühen lässt es 95,78 Proc. grünes Oxyd zurück. Nach einer leichten Berechnung zeigt es sich dann aus $\dot{U} + \dot{H}$ bestehend. Noch feucht löst es sich leicht in Säuren und bildet damit Salze, die in krystallisirter Gestalt grün und in Pulverform grau und ins Grüne sich ziehend sind. Das *schwefelsaure Salz* schiesst bei der freiwilligen Verdunstung in vierseitigen, dem Ansehen nach rechtwinkligen, an den Enden schief abgestumpften Prismen an, welche Krystallwasser enthalten, in Wasser sich auflösen, und aus dieser Lösung durch Alkohol in Gestalt eines hellgrauen, sich ins Grüne ziehenden Pulvers gefällt werden, welches nach dem Waschen mit Alkohol beim Trocknen zu einer grünen Masse zusammenbackt, die sich nicht wieder in Wasser löst, aber wohl in warmer Salzsäure. Aus den Auflösungen dieses Salzes fällt Ammoniak braunes $\dot{U}\dot{H}$. *Kohlensaures Uranoxydul* ist ein graugrüner Niederschlag, und es löst sich weder die-

ser noch das Hydrat in kohlensaurem Ammoniak. Das *oxalsaure Salz* ist ein grünlich grauer Niederschlag, der sich nicht in überschüssiger Oxalsäure auflöst, und aus dem Ammoniak braunes $\dot{U}\dot{\bar{H}}$ abscheidet. Das *Chlorür* hat ausser den von Peligot davon angeführten Eigenschaften noch die, dass seine Auflösung beim Aufkochen ihre Durchsichtigkeit und schöne grüne Farbe in Braun bis zur Undurchsichtigkeit verändert. Eine Portion Oxydul fällt nieder, aber die braune Flüssigkeit erhielt sich bei meinem Versuche 24 Stunden lang. Ammoniak fällt daraus das Hydrat des Oxyduls. Dies weist zwei isomerische Zustände aus, worauf auch das mit Alkohol gefällte schwefelsaure Salz hindeutet.

Dieser Körper ist also kein Radical, sondern eine Salzbasis, und er ist die Base in allen grünen Salzen des Urans, welche wir auch bisher Oxydulsalze genannt haben.

Das *grüne Oxyd* ist, wie wir im Vorhergehenden aus seiner Zusammensetzung ersehen haben, $= \dot{U} + \dddot{\bar{U}}$, Uranoxydoxydul. Es bildet keine eigentliche Salze, sondern es wird durch Säuren in Oxydsalze und Oxydulsalze zerlegt. Wird es in Schwefelsäure aufgelöst und die filtrirte grüngelbe Lösung mit Alkohol vermischt, so fällt das schwefelsaure Uranoxydul nieder, und die darüber stehende Flüssigkeit ist gelb von aufgelöstem schwefelsauren Uranoxyd. Löst man es in Salzsäure in einem damit ganz angefüllten Gefäss, so dass keine höhere Oxydation möglich ist, und vermischt die geklärte Lösung mit Alkohol und Schwefelsäure, so fällt schwefelsaures Uranoxydul nieder,

wobei die Flüssigkeit rein gelb wird. Wird die Lösung mit Ammoniak gefällt, so erhält man ein dunkel graugrünes Hydrat, im Ansehen sehr verschieden von dem des Oxyduls, woraus kohlensaures Ammoniak Uranoxyd mit gelber Farbe auflöst, mit Zurücklassung von braunem $\dot{U}\dot{H}$.

Das *gelbe Oxyd* ist $= \dddot{\bar{U}}$, womit sein in den älteren Versuchen bestimmter Sauerstoffgehalt übereinstimmt. Die bisher analysirten Doppelsalze davon sind basische gewesen und haben $\dddot{\bar{U}}\dddot{S}^2 + 2\dddot{\bar{U}}$ und $\bar{U}\bar{C}l^3 + \dddot{\bar{U}}$ enthalten. Es ist hier gegangen, wie mit der Beryllerde. Vor 20 Jahren dachte man nicht an lösliche basische Metalloxydsalze und noch weniger an Doppelsalze der Art. Das Verhalten der Eisenoxyde hat uns nachher die Möglichkeit von beiden gezeigt. Man sättigte die Flüssigkeit mit Oxyd, analysirte die dabei erhaltenen krystallisirten Verbindungen, und glaubte dabei einen richtigen Berechnungsgrund für die Bestimmung des Sauerstoffgehalts bekommen zu haben. Von den Uranoxyd kannte man keine aus Wasser krystallisirende Salze, wenn die Säure, im Ueberschuss zugesetzt wird, als das mit Salpetersäure, und dieses hielt man für ein saures, weil diese Säure mit mehr Oxyd ein anderes krystallisirendes Salz gibt $= \dddot{\bar{U}}\ddot{\ddot{N}}^3 + 2\dddot{\bar{U}}$, welches man irrthümlich für das neutrale nahm. Man widmete dem Umstande keine Aufmerksamkeit, dass Salpetersäure keine saure Salze bildet. Aber ich habe gefunden, dass das Oxyd mit Schwefelsäure drei krystallisirende Salze gibt, nämlich $\dddot{\bar{U}}\dddot{S}$, welches erhalten wird, wenn man geglühtes schwefelsaures Uranoxyd in Wasser auflöst; $\dddot{\bar{U}}\dddot{S}^2$, wel-

ches aus einer schwach sauren Mutterlauge in wawellitähnlichen Krystallen anschiesst, und $\ddot{\bar{U}}\dddot{S}^3$, welches aus einer in der Wärme gemachten Auflösung von einem der beiden vorhergehenden Salze in concentrirter Schwefelsäure anschiesst. Die Wissenschaft ist Peligot Dank schuldig für das neue Licht, welches seine Versuche über die Verbindungen des Urans verbreitet haben, wenn sie auch seine Theorie verwerfen muss, wodurch er die früheren Irrthümer mit den neu gefundenen Verhältnissen auszugleichen sucht. Uran ahmt in seinen Verbindungen das Eisen nach, aber es unterscheidet sich davon durch eine so kräftige Verwandtschaft zum Sauerstoff, dass weder Wasserstoffgas noch Kalium sein Oxydul in den metallischen Zustand zu reduciren vermag.

Bleisuboxyd.

Pelouze*) hat das Bleisuboxyd genauer untersucht. Es wurde bekanntlich von Dulong entdeckt, der es bei der trocknen Destillation des oxalsauren Bleioxyds erhielt. Die Existenz desselben ist bald angenommen, bald in Abrede gestellt worden, indem man es als ein Gemenge von Blei und Bleioxyd betrachtete. Pelouze hat oxalsaures Bleioxyd im Oelbade einer Temperatur von + 300° ausgesetzt. Dabei ging langsam ein Gemenge von 3 Th. Kohlensäuregas und 1 Th. Kohlenoxydgas weg, und so bald deren Entwickelung aufgehört hatte, war der Rückstand Bleisuboxyd $= Pb^2O$. 2 Atome oxalsaures Bleioxyd haben sich verwandelt in 1 Atom Suboxyd, 1 Atom Kohlenoxyd und 3 Atome Kohlensäure.

Das Suboxyd hat eine matte sammetschwarze

*) L'Institut, Nr. 415, p. 418.

Farbe und ist vollkommen homogen. Quecksilber zieht daraus kein Blei aus, so wie auch nicht das Kochen mit einer Lösung von Zucker. Verdünnte und concentrirte Säuren verwandeln es augenblicklich in 1 Atom Bleioxyd, welches sich auflöst, und 1 Atom Blei, welches sich abscheidet. Dasselbe geschieht mit kaustischem Kali und Natron. Beim Glühen in einem verschlossenen Gefäss geschieht dieselbe Verwandlung, worauf es grün aussieht. An einem Punkt erhitzt entzündet es sich, und darauf verbrennt es durch die ganze Masse hindurch wie Zunder. Wird die ganze Masse erhitzt, so fängt sie durch und durch Feuer. Mit ein wenig Wasser befeuchtet, fängt es nach einigen Augenblicken an sich zu erhitzen, wobei es sich auf Kosten der Luft zu Bleioxydhydrat oxydirt.

Bleisteine.

Bodemann *) hat eine ähnliche Arbeit über die sogenannten Bleisteine der oberharzischen Bleiwerke ausgeführt, wie **Bredberg** über die Schlacken der Silber- und Bleiprocesse zu Sala (K. Vet. Acad. Handl. 1829, p. 126.). Er hat 11 Analysen mit theils (nach G. **Rose** in Hexaëdern) krystallisirten und theils mit derben Bleisteinen angestellt. Sie bestehen aus den Metallen Blei, Eisen, Kupfer, Antimon und Silber, verbunden mit Schwefel, der aber nicht hinreicht, um $\acute{R}$ zu bilden, so dass also auch die Schwefelungsstufe $\acute{\bar{R}}$ darin enthalten sein muss, wie dies schon **Bredberg** dargelegt hat. Kupfer, Antimon und Silber sind in geringer Quantität darin vorhanden, und sie bestehen hauptsächlich aus den Verbindungen

*) Poggend. Ann. LIV, 271.

$\acute{\bar{\text{Pb}}}\acute{\bar{\text{Fe}}}$, $\acute{\bar{\text{Pb}}}\acute{\text{Fe}}$ und $\acute{\text{Pb}}\acute{\text{Fe}}$, wiewohl nicht in bestimmten Verhältnissen unter sich verbunden, auch nicht in den krystallisirten, und sind also nur zufällig vermischt.

Eisen. Atomgewicht desselben.

Capitaine*) hat Eisen durch den elektrischen Strom reducirt, und dieses Eisen zur Bestimmung des Atomgewichts des Eisens angewandt, wobei er es $= 321$, anstatt 339,2, gefunden hat. Er will der Reduction des Eisenoxyds durch Wasserstoffgas kein Vertrauen schenken, weil er dabei ein geringes weisses Sublimat erhalten hat, wenn die Reduction bei niedrigerer Temperatur geschah, was sich aber nicht zeigte, wenn sie bei viel höherer Temperatur vorgenommen wurde.

Eisensäure.

Poggendorff**) hat gefunden, dass wenn der elektrische Strom von der Grove'schen Säule durch eine Lösung von 1 Th. Kalihydrat in 4 Th. Wasser geleitet wird, und dabei der + Leiter in dem Kali Gusseisen und der — Leiter Schmiedeeisen oder ein anderes Metall ist, sich eisensaures Kali in der Flüssigkeit bildet, wodurch diese bald undurchsichtig dunkelroth wird. Schmiedeeisen oder Stahl gibt keine Eisensäure, sondern Sauerstoffgas, und so auch nicht jedes Gusseisen. Die Lösung fängt jedoch allmälig an, sich in- und ausserhalb des elektrischen Stroms zu zersetzen, wobei sich Sauerstoffgas in kleinen Blasen entwickelt, und Eisenoxyd niederfällt.

Im ersten Augenblick sieht es sonderbar aus, dass kohlenhaltiges Eisen diese Säure gibt, aber nicht das reine Eisen, und mit Sicherheit kann

*) Ann. de Ch. et de Phys. II, p. 126.
**) Poggend. Ann. LIV, 371.

nicht gesagt werden, welche Ursache dabei zum Grunde liegt. Inzwischen ist es sehr wahrscheinlich, dass dabei auch der Kohlenstoff zu Kohlensäure oxydirt wird, die sich mit dem Kali verbindet, und dass sich das Eisen in Statu nascenti leichter mit Sauerstoff verbindet, als in dem compacten Zustande von Schmiedeeisen.

Das flüchtige Oel, welches sich bei der Lösung des Gusseisens in verdünnten Säuren bildet.

Schrötter *) hat das Wasserstoffgas, welches sich bei der Auflösung des Gusseisens in verdünnter Schwefelsäure auflöst, durch ein Liebig'sches Rohr geleitet, in welchem concentrirte Schwefelsäure enthalten war; er fand dabei, dass das Wasserstoffgas lange Zeit völlig geruchlos durchgeht, bis die Säure allmälig eine dunkelrothe Farbe angenommen hat, worauf sie aufhört die Kohlenwasserstoff-Verbindung zu absorbiren. Wird die Säure dann mit vielen Wasser verdünnt, so scheidet sich ein dickes grünliches Oel ab, welches sich bei allen damit angestellten Versuchen wie Petroleum verhielt, und welches auch dessen Zusammensetzung zu haben schien. In der Luft absorbirt es Sauerstoffgas, wobei es dick und undurchsichtiger wird. Bei längerer Aufbewahrung seiner Lösung in Schwefelsäure entwickelt sich bald schweflige Säure.

Zink, Atomgewicht desselben.

Jacquelin **) hat durch Messung des Volums Wasserstoff, welches sich bei der Auflösung einer bestimmten Gewichtsmenge Zink entwickelt, gefunden, dass das Atomgewicht des Zinks höher als 403,226 sein muss. 100 Grammen Zink, welches mit $\frac{1}{10000}$ Eisen verunreinigt war, gaben

*) Ann. der Chem. und Pharm. XXXIX, 302.
**) L'Institut Nr. 405, p. 330.

35,887 Liter Wasserstoffgas, gemessen bei 0° Temperatur und 0″,76 Druck. Nach 403,226 würde es 1,198 Liter mehr gegeben haben. Aus der Quantität von Wasserstoffgas, so wie auch durch einen Versuch, bei welchem er das Zink direct oxydirte, erhielt er das Atomgewicht = 414; aber als er den Wasserstoff nach seinem specif. Gewicht = 0,0688 auf Gewicht reducirte, bekam er doch zu viel Wasserstoff gegen den aufgenommenen Sauerstoff, so dass das specif. Gewicht des Wasserstoffgases = 0,0647 angenommen werden müsste. Er fügt hinzu, dass er durch weitere Versuche das Problem aufzuklären beabsichtige, was es auch wohl zu bedürfen scheint.

Salze im Allgemeinen. Superchloride mit Ammoniak.

H. Rose *) hat Angaben über die Verbindungen der wasserfreien Superchlorüre und Superchloride mit trocknem Ammoniakgas mitgetheilt. Sie unterscheiden sich von den entsprechenden Verbindungen des Ammoniaks mit den Chlorüren oder Chloriden elektropositiver Körper dadurch, dass, während man bei den letzteren nicht a priori voraussagen kann, mit welcher Anzahl von Atomen des Ammoniaks sie sich verbinden werden, sich dieses immer bei den Superchlorüren voraussehen lässt, indem diese beim Zusammentreffen mit Wasser neben Chlorammonium ein neutrales oder zuweilen ein saures Salz mit der Säure des Radicals bilden. Das Phosphorsuperchlorür z. B. verbindet sich mit 5 Aequivalenten Ammoniak und gibt neutrales phosphorigsaures Ammoniumoxyd und Chlorammonium. Das phosphorchlorid verbindet sich nicht mit Ammoniakgas, wenn

*) Poggend. Ann. LII, 57.

sie nicht zusammen erhitzt werden, aber dann entstehen Chlorammonium, Salzsäure und Phosphorstickstoff, d. h. die Verbindung beruht auf einer Zersetzung.

Arseniksuperchlorür absorbirt Ammoniakgas und verwandelt sich damit in ein weisses Pulver, welches vollkommen in Wasser löslich ist. Aber es nimmt nicht so viel Ammoniak auf, wie die entsprechende Phosphorverbindung. Das Pulver besteht aus 75,14 Proc. Arseniksuperchlorür und 24,86 Proc. Ammoniak $= 2\text{AsCl}^3 + 7\text{NH}^3$ und bei seiner Auflösung in Wasser entstehen 6 Atome Chlorammonium und 1 Atom saures arsenigsaures Ammoniumoxyd $= \text{NH}^4\ddot{\text{A}}\text{s}^2$.

Arseniksuperchlorid lässt sich bekanntlich nicht darstellen, auch Rose wollte es durchaus nicht glücken.

Selensuperchlorür saugt in der Kälte kein Ammoniakgas ein, in der Wärme erfolgt Zersetzung.

Schwefelsaures Schwefelsuperchlorid, $\text{SCl}^3 + 5\ddot{\text{S}}$, absorbirt so begierig Ammoniakgas, dass es im Anfange bei starker Abkühlung geschehen muss, wenn nicht die Hitze eine Zersetzung hervorbringen soll. Nach einer gewissen Sättigung geschieht die Absorption schwierig, und völlig gesättigt wird die Verbindung nicht anders, als wenn man sie mehrere Monate lang in einer Atmosphäre von Ammoniakgas aufbewahrt, bis sie dabei aufgehört hat, dessen Volum zu vermindern. Sie besteht dann nach Rose's Analyse aus 67,64 Proc. schwefelsaurem Schwefelsuperchlorid und 32,36 Proc. Ammoniak, was 1 Atom von den ersteren und 9 Atomen von dem letzteren entspricht.

Daraus entstehen beim Auflösen 1 Atom schwefelsaures Ammoniumoxyd, 3 Atome Chlorammonium und 5 Atome schwefelsaures Ammoniak, $NH^3\ddot{S}$, Rose's Sulfat-Ammon, welches sich hier auf dieselbe Weise bildet, wie aus wasserfreier Schwefelsäure und Ammoniakgas.

Das schwefelsaure Schwefelsuperchlorid von Regnault, $SCl^5 + 2\ddot{S}$, absorbirt nach dessen Versuchen 6 Doppelatome Ammoniak, woraus 1 Atom schwefelsaures Ammoniumoxyd, 3 Atome Chlorammonium und 2 Atome schwefelsaures Ammoniak entstehen. Er fand, dass Wasser dabei ein Gemenge von Chlorammonium und einen Körper hervorbrachte, welchen er Sulfamid nannte (Jahresb. 1841, S. 64). Rose vermuthet, und vielleicht mit Grund, dass dieses Sulfamid wohl ein Irrthum gewesen sein möge, entstanden aus der Unbekanntschaft mit den Eigenschaften des schwefelsauren Ammoniaks, denn zu seiner Bildung hätte 1 Doppelatom Ammoniak offenbar 1 Atom Schwefelsäure zersetzen müssen, um $NH^2\ddot{S}$ hervorzubringen, welches mit 1 Atom Wasser in schwefelsaures Ammoniak verwandelt wird. Die Veranlassung zur Bildung dieses Körpers ist in den beiden schwefelsauren Superchloriden vollkommen dieselbe, aber Rose hat niemals Spuren von einer solchen Verbindung entdecken können.

Das *kohlensaure Kohlenchlorid*, Phosgèn, $CCl^2 + \ddot{C}$, absorbirt 4 Volumen Ammoniakgas, und bildet 2 Atome Chlorammonium und 2 Atome kohlensaures Ammoniumoxyd, wenn es in Wasser aufgelöst wird. Rose benutzt diesen Umstand als einen neuen Beweis für die Unrichtig-

keit der Ansicht, welche mehrere französische Chemiker geltend gemacht haben, dass nämlich die Verbindung eine Kohlensäure sei, worin 1 Atom Sauerstoff durch 1 Aequivalent Chlor ersetzt wäre; denn in diesem Fall würde sie nicht mehr Ammoniakgas absorbiren können, als die Kohlensäure selbst, welche in wasserfreiem Zustande nicht mehr Ammoniakgas absorbiren kann, als 1 Aequivalent, während diese Verbindung doppelt so viel aufnimmt.

Doppelsalze der unterschwefligen Säure.

A. Lenz *) hat eine sehr schöne Arbeit über einige Doppelsalze des unterschwefligsauren Natrons mit unterschwefligsauren Metalloxyden, eine ganz interessante aber bisher gar zu wenig untersuchte Klasse von Salzen, mitgetheilt. Er bereitet sein unterschwefligsaures Natron auf folgende Weise: Das Bisulfit von Natron wird fast völlig mit kohlensaurem Natron gesättigt, und darauf in die Lösung desselben eine Lösung von NaS^5 in Wasser in kleinen Portionen getropft und umgerührt. Die gelbe Farbe der Hepar verschwindet sogleich, und man setzt das Zutropfen fort, bis die Flüssigkeit von unzersetzter Hepar einen Stich in's Gelbe erhalten hat, filtrirt das abgeschiedene Schwefeleisen ab, und verdunstet zur Krystallisation, bei der man gewöhnlich grosse Krystalle erhält, die noch ein Mal umkrystallisirt werden müssen.

Das *Bleioxyd-Doppelsalz* wird erhalten, wenn man in eine Lösung von unterschwefligsaurem Natron essigsaures Bleioxyd tropft, bis der Niederschlag anfängt sich nicht mehr wieder aufzu-

*) Ann. der Chem. und Pharmac. XL, 94.

lösen. Der permanente Niederschlag ist unterschwefligsaures Bleioxyd. Die filtrirte Lösung wird mit Alkohol vermischt, welcher das Doppelsalz in Gestalt eines weissen Pulvers ausfällt, welches bald krystallinisch wird, und dann mit Spiritus gewaschen wird. Es ist schwerlöslich in reinem Wasser, aber leichtlöslich darin, wenn es essigsaures Natron enthält. Es ist wasserfrei und besteht aus $2\dot{Na}\ddot{S} + \dot{Pb}\ddot{S}$.

Das *Kupferoxydul-Doppelsalz* wird gebildet, wenn man die Auflösung des Natronsalzes mit einer Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd im Ueberschuss vermischt. Dabei fällt eine gelbe, dicke, krystallinische Masse nieder, welche sogleich abfiltrirt, gewaschen und im luftleeren Raume über Schwefelsäure getrocknet werden muss, weil sie braun wird, wenn man sie lange Zeit in der Flüssigkeit verweilen lässt, oder wenn man sie erwärmt. Bei dieser Gelegenheit oxydirt sich eine Portion der unterschwefligen Säure auf Kosten des Kupferoxyds, welches dabei zu Oxydul reducirt wird. Dieses Salz ist wenig löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol, leichtlöslich in unterschwefligsaurem Natron. Von kaustischem Ammoniak wird es mit bräunlich gelber Farbe aufgelöst, die in der Luft in tief dunkelblau übergeht. Concentrirte Schwefelsäure zersetzt es sogleich mit Entwickelung von schwefliger Säure. Mit verdünnter Schwefelsäure geschieht dies erst beim Kochen. Dabei bildet sich Schwefelkupfer, während sich Kupferoxyd in der Säure auflöst. Beim Uebergiessen mit Salzsäure wird es weiss, aber es scheint nicht eher zersetzt zu werden, als bis es damit erwärmt wird; und dann bildet sich

Kupferchlorür, welches sich in der Säure auflöst, es entwickelt sich schweflige Säure und Schwefel fällt nieder. Mit Kalihydrat gibt es Kupferoxydul und ein Gemisch von unterschwefligsaurem Kali und Natron. Es besteht aus $3\text{€u}\ddot{\text{S}} + 2\dot{\text{N}}\text{a}\ddot{\text{S}} + 5\dot{\text{H}}$.

Wird es in unterschwefligsaurem Natron bis zur Sättigung aufgelöst und die Lösung mit Alkohol vermischt, so fällt ein anderes, in Wasser wieder lösliches Doppelsalz nieder, welches weniger Kupferoxydulsalz enthält, aber nicht analysirt worden ist.

Silberoxyd-Doppelsalze. Nach der ungleichen zugemischten Quantität Silbersalz werden zwei solcher Salze gebildet. 1) Löst man kleine Portionen frisch ausgewaschenen und nach feuchten Chlorsilbers in einer concentrirten Lösung von unterschwefligsaurem Natron auf, bis sich ein neuer Zusatz nicht mehr lösen will, oder vermischt man die Auflösung des Natronsalzes mit neutralem salpetersauren Silberoxyd in kleinen Portionen, bis sich ein permanenter Niederschlag zu bilden anfängt, so scheidet sich aus der filtrirten Lösung durch Vermischung mit Alkohol das Salz in weissen glänzenden Blättern ab, die mit Alkohol gewaschen und im luftleeren Raume getrocknet werden. Wird es in Wasser wieder aufgelöst, und die Lösung im luftleeren Raume verdunstet, so schiesst es in grossen Blättern an. Seine Lösung in Wasser schmeckt süsser als Zucker, und der süsse Geschmack ist auch in einer sehr verdünnten Lösung bemerkbar. Wird die Lösung gekocht, so fällt daraus ein wenig

Schwefelsilber nieder und dann reagirt die Flüssigkeit sauer. In kaustischem Ammoniak ist es leichtlöslich. Es verändert sich weder beim Zutritt der Luft noch des Sonnenlichts. Aber beim Erwärmen wird es dunkel und schon unter + 100° schwarz. In Spiritus ist es nicht völlig unlöslich. Erhitzt man nach der Fällung mit Alkohol das Gemisch, so löst sich das Salz wieder auf, und es schiesst dann beim Erkalten in haarfeinen Nadeln an. Salzsäure wirkt in der Kälte wenig darauf ein, wird sie aber damit erhitzt, so erhält man eine schwarze Masse, die aus Chlorsilber und Schwefelsilber besteht. Es besteht aus $2\dot{N}a\ddot{S} + \dot{A}g\ddot{S} + 2\dot{H}$.

2) Fährt man mit dem Eintropfen des salpetersauren Silberoxyds in die Auflösung des Natronsalzes fort, bis sich kein Niederschlag mehr bildet, so erhält man einen flockigen Niederschlag, der bald krystallinisch wird, der sich aber beim Waschen mit Wasser etwas dunkler färbt. Er ist ein krystallinisches, schmutzig weisses Pulver, welches in der Luft allmälig dunkel wird, und sich schwärzt, wenn man es mit Wasser kocht. Es löst sich leicht in Ammoniak und in einer Lösung des Natronsalzes. Besteht aus $\dot{N}a\ddot{S} + \dot{A}g\ddot{S} + \dot{H}$.

Folgende Uebersicht zeigt die procentische Zusammensetzung dieser Salze:

	Bleisalz.	Kupfersalz.	Erstes Silbersalz.	Zweites Silbersalz.
Oxyd	35,02	38,04	33,16	45,94
Natron	19,62	11,12	17,86	12,38
Unterschweflige Säure	45,36	42,84	41,27	38,12
Wasser	—	8,00	7,71	3,56.

Ich führte im Jahresberichte 1841, S. 62, die Angaben von Millon an, zufolge welcher derselbe gefunden zu haben glaubte, dass die sogenannten Bleichsalze nicht unterchlorigsaure Salze seien, sondern, in Uebereinstimmung mit Dumas's Substitutions-Theorie, Superoxyde, worin Sauerstoff durch eine gleiche Anzahl von Aequivalenten des Chlors ersetzt wäre. Als Grund dafür gab er an, dass Kali, dessen Superoxyd 3 Atome Sauerstoff enthält, 2 Aequivalente Chlor aufnimmt, während Natron nur 1 Aequivalent aufnimmt. Das Unwahrscheinliche dieser Angabe zeigt sich sogleich darin, dass dieses Chloräquivalent schon doppelt so viel Chlor ausmacht, als dem Sauerstoffgehalt im Natriumsuperoxyd entspricht. Bleichsalze.

Diese Frage ist nachher genauer von Detmer *) erforscht worden, welcher seine Versuche unter Liebig's Leitung angestellt hat. Durch seine Versuche ist ausgemittelt worden, dass Natron, angewandt als kaustisches oder als kohlensaures, in verdünnter Lösung ein Doppelatom Chlor absorbirt, und dass es sich dabei in $Na\text{Cl} + \dot{Na}\text{Cl}$ verwandelt, gleich dem Kalkerdehydrat. Dasselbe ist der Fall mit kaustischem Kali, wenn dieses in verdünntem Zustande mit Chlorgas gesättigt wird. Wendet man es aber in Gestalt von kohlensaurem oder essigsaurem Kali an, so findet ein anderes Verhalten statt. Die Säure, mit welcher in diesem Fall das Kali verbunden ist, wirkt nämlich der Verwandschaft der unterchlorigen Säure entgegen, so dass ein Theil davon unverbunden bleibt, oder ein zweifach unterchlorigsaures Salz bildet.

---

*) Ann. d. Chemie und Pharmac. XXXVIII, 31.

Im kohlensauren Kali beginnt dieses schon von dem Augenblicke an, wo sich Bicarbonat gebildet hat, die Lösung färbt sich dann schwach gelblich und, wiewohl sich die Kohlensäure am Ende völlig austreiben lässt, so geschieht dies doch nicht anders, als durch Bildung von Chlorkalium und Bihypochlorit. Nach dieser Ansicht müsste die Lösung 1 Atom $\dot{K}Cl$ und 1 Atom $\dot{K}\dot{C}l^2$ auf 2 Atome Chlorkalium, oder 5 Doppelatome Chlor auf 4 Atome Kali enthalten. Nach den Versuchen, welche Detmer angeführt hat, nahmen sie 5,75 bis 6 Atome auf, und die letzteren jedoch nur bei einem Versuche. Dies zeigt, dass Millon's Angabe, nach welcher sie 8 Atome aufnehmen sollten, irrig ist, aber auch in so fern, dass hier weder ein Salz gebildet werden kann, welches einen grösseren Ueberschuss an unterchloriger Säure oder eine Portion derselben ganz frei enthält; noch dass Chlorkalium sich, gleich wie Brom- und Jodkalium, mit einer Portion Chlor zu einem aufgelösten Chlorid verbinden kann.

Bromsaure Salze.

Rammelsberg*) hat, wie bereits bei der Bromsäure angeführt worden ist, verschiedene bromsaure Salze untersucht, woraus ich hier anführen will, was mir ganz neu zu sein scheint.

Das Verhalten des *Kalisalzes* beim Schmelzen ist bei der Bromsäure, S. 69, angeführt worden. Es löst sich bei + 15° in 16,2 Theilen Wasser.

In Betreff dieses Salzes hat Fritzsche**) ein ganz eigenthümliches Verhalten angegeben. Ueber-

*) Poggend. Ann. LII, 84. Monats-Bericht d. K. Preuss. Acad. der Wissenschaften. Nov. 1841, p. 326.

**) Journ. für pract. Chemie, XXIV, 285.

lässt man nämlich eine völlig neutrale Auflösung desselben, oder eine Lösung eines kalihaltigen, welche vorher mit so viel Essigsäure gesättigt worden ist, dass sie eine schwach saure Reaction zeigt, der freiwilligen Verdunstung, so schiesst das Salz allmälig in seiner gewöhnlichen Form an, die dem regulären System angehört, aber man erhält Krystalle, welche bei einer Temperatur decrepitiren, die noch nicht bis zu der geht, bei welcher das Salz schmilzt, und welche Fritzsche zwischen + 280° und + 350° schätzt. Bei dieser Decrepitation, welche äusserst heftig ist, wird das Salz nach allen Seiten umhergeworfen, und es zerfällt zuletzt zu einem Pulver, welches kein Merkmahl von regulärer Strucktur hat, und welches sich unter einem zusammengesetzten Mikroscop auf der Oberfläche gleichsam angefressen und zersprungen zeigt, bis in die Masse der Körner. Das Salz verliert dabei 1⅓ Procent an Gewicht, wovon sichtbar ein Theil Wasser ist. Wirft man dieses Pulver in Wasser, was man am besten bis nahe zum Kochen erhitzt hat, so entwickelt sich bei der Auflösung ein Gas in feinen Blasen, welches Fritzsche aufgesammelt und als Sauerstoffgas erkannt hat. Geschieht aber der Versuch in der Kälte, so wird der Sauerstoff von der Lösung wieder absorbirt, und die warme Lösung, welche Sauerstoffgas verloren hat, gibt nach der Verdunstung in der Luft wieder bromsaures Kali bis auf den letzten Tropfen. Fritzsche's Erklärung davon ist folgende. Bei dem Erhitzen bis zur Decrepitation geschieht eine Umsetzung in den Bestandtheilen des Salzes, bei der sich bromigsaures und überbromsaures Kali bilden. Das erstere

kann nicht in einer Auflösung in Wasser existiren, und verliert deshalb ein wenig Sauerstoff, welcher von dem ungelösten Salze wieder aufgesogen wird, und der grösste Theil des bromigsauren Kalis reducirt die Ueberbromsäure zu Bromsäure. — Welchen Werth diese Erklärung haben mag, ist schwer zu entscheiden, da die hier angenommenen Oxydationsgrade des Broms noch nicht dargestellt werden konnten *). Was wird aus dem bromigsauren Kali, welches Sauerstoff verliert? Wird es Bromkalium, so verwandelt sich dieses weder auf Kosten von reinem Sauerstoffgas noch durch das der Luft in bromsaures Kali, und wird es unterbromigsaures Kali, so nimmt die Erklärung eine dritte, bis jetzt noch unbekannte Oxydationsstufe des Broms an. Es ist jedoch sehr wahrscheinlich, dass ein oder mehrere, vielleicht alle, von diesen existiren können, ungeachtet wir noch keine Methode zu ihrer Hervorbringung gefunden haben. Inzwischen bleibt es immer unerklärlich, warum das bromsaure Kali, welches aus einer alkalischen Flüssigkeit anschiesst, oder welches beim Erkalten einer gesättigten Lösung auskrystallisirt, nicht die Eigenschaft besitzt, dieses Phänomen hervorzubringen.

Das *Natronsalz* löst sich in 2,7 Theilen Wasser.

---

*) Fritzsche führt als Stütze für die Existenz der niedrigeren Oxydationsstufen des Broms an, dass eine verdünnte Lösung von Kalihydrat gelb und bleichend wird, wenn man Brom darin auflöst. Dies hat jedoch seinen Grund in demselben Umstande, welcher bewirkt, dass Kalk durch Brom roth und durch Jod schwarz wird. Es bildet sich nämlich ein Kaliumbromid, welches sich in Wasser mit gelber Farbe löst, und welches wie Brom bleicht.

Das *Lithiensalz* ist zerfliesslich, aber es krystallisirt in einer mit Schwefelsäure getrockneten Luft.

Das *Ammoniumoxydsalz* wird durch Zersetzung des Barytsalzes mit kohlensaurem Ammoniak erhalten. Er krystallisirt beim Verdunsten in weissen Körnern, welche dem regulären System anzugehören scheinen. Es verpufft bei der geringsten Erhitzung und es kann auch in fester Form nicht aufbewahrt werden, weil es früher oder später ohne die geringste äussere Erwärmung mit einer heftigen Explosion abbrennt.

Das *Barytsalz* erscheint unter dem Mikroscope in rechtwinkligen, vierseitigen Prismen mit abgestumpften Kanten krystallisirt. Es enthält 1 Atom Wasser, welches erst bei + 200° völlig weggeht. Beim Erhitzen zersetzt es sich mit Feuer-Erscheinung eben so heftig, wie das Kalisalz. Es bedarf in der Siedhitze 24 Theile, und bei gewöhnlicher Lufttemperatur 136 Th. Wasser zu seiner Auflösung.

Das *Strontiansalz* krystallisirt in kleinen glänzenden rhombischen Prismen von 98°40′ und 81°20′, an denen alle Seitenkanten abgestumpft sind. In der Endigung bemerkt man eine wahrscheinlich gerade angesetzte Endfläche und in ihrer Diagonalzone zwei Flächen, welche unter sich einen Winkel von 78°,15 machen. Ausserdem findet sich noch eine Fläche, welche mit der Endfläche und einer Abstumpfungsfläche der stumpfen Seitenkante des Prismas in eine Zone fällt. Es löst sich in 3 Theilen Wasser, verändert sich nicht in trockner Luft, auch nicht über Schwefelsäure,

aber es verliert bei + 120°,5 Procent Wasser, welche 2 Atome ausmachen.

Das *Kalksalz* schiesst aus einer syrupdicken Lösung in kleinen scharf zugespitzten Prismen an, bedarf 1,1 Th. kaltes Wasser zu seiner Auflösung und enthält 5,78 Proc. oder 1 Atom Wasser, welches erst bei 180° vollständig weggeht.

Das *Thonerdesalz* ist zerfliesslich.

Das *Talkerdesalz* schiesst in regulären Octaëdern an, ist löslich in 1,4 Th. Wasser von mittlerer Temperatur, verwittert in trockner Luft und schmilzt beim Erhitzen in seinem Krystallwasser, welches jedoch nicht eher völlig daraus weggeht, als bei + 200°, oder nahe der Temperatur, in welcher sich das Salz zersetzt. Das Wasser beträgt 28 Proc. oder 6 Atome. Es lässt beim Glühen reine Talkerde zurück. Bildet mit bromsaurem Kali oder Natron keine Doppelsalze. Es wäre interessant gewesen, zu erfahren, ob es nicht mit dem Ammoniumoxydsalz ein Doppelsalz bildet, und ob sich dasselbe nicht in dieser Verbindung besser erhält als allein.

Das *Zinkoxydsalz* ist isomorph mit dem Talkerdesalz und enthält wie dieses 6 Atome Wasser, welche in der Luft nicht weggehen. Im luftleeren Raume über Schwefelsäure verwittert es. Es schmilzt etwas über + 100° in seinem Krystallwasser, welches nicht eher weggeht, als bei + 200°, in demselben Augenblick, wo es anfängt zerstört zu werden.

Wird dieses Salz mit kaustischem Ammoniak vermischt, so fällt zuerst Zinkoxydhydrat nieder, welches sich nachher wieder auflöst. Verdunstet man diese Lösung in einer Evaporationsglocke

über Kalihydrat, so schiessen daraus kleine prismatische Krystalle an, welche in der Luft zerfliessen und dann eine nach Brom riechende gelbe Flüssigkeit bilden. Wasser und Alkohol zersetzt sie in Zinkoxyd und bromsaures Ammoniumoxyd. Beim längeren Verweilen in der Luft treibt das Zink wieder einen Theil des Ammoniaks aus, und darauf wird bromsaures Zinkoxyd von dem Wasser aufgelöst. In gelinder Wärme wird es mit einer raketenähnlichen Bewegung zersetzt. Es besteht aus $\dot{Z}n\ddot{\bar{B}}r + NH^3 + 3\dot{H}$.

Das *Kadmiumoxydsalz* schiesst in gut ausgebildeten Krystallen an, die 1 Atom Wasser enthalten. Beim Glühen lässt es ein Gemenge von Bromür und Oxyd zurück. 2 Atome des Salzes verbinden sich mit 3 Doppelatomen Ammoniak und bilden damit ein weisses krystallinisches Pulver.

Das *Eisenoxydulsalz* gleicht dem Talkerdesalz, zersetzt sich aber bald, und gibt ein basisches Oxydsalz.

Das *Eisenoxydsalz* kann nicht krystallisirt dargestellt werden. Scharf eingetrocknet lässt es ein basisches Salz zurück $= \ddot{\bar{F}}e^5\ddot{\bar{B}}r + 30\dot{H}$.

Das *Manganoxydulsalz* wird zersetzt und scheidet ein Mangansuperoxydhydrat $= \ddot{M}n^3\dot{H}$ ab.

Das *Lanthansalz* bildet amethystrothe Krystalle, welche 6 Atome Wasser enthalten. Es zersetzt sich beim Erhitzen mit einiger Heftigkeit zu einem weissen voluminösen Pulver, welches ein Gemenge von Oxyd und Bromür ist.

Das *Cersalz* krystallisirt und enthält 6 Atome Wasser. Es zersetzt sich in der Hitze ruhig und lässt dabei Ceroxyd zurück.

Das *Nickeloxydsalz* schiesst in Octaëdern an, welche 6 Atome Wasser enthalten, und mit dem Talkerdesalz isomorph sind. Beim Glühen bleibt reines Oxyd zurück. Mit Ammoniakgas bildet es ein blaugrünes Pulver $= \dot{Ni}\ddot{\overline{Br}} + N\overline{H}^3$, welches durch Wasser zersetzt wird.

Das *Kobaltsalz* krystallisirt wie das vorhergehende mit 6 Atomen Wasser. Löst sich in Ammoniak mit rother Farbe, aber die Lösung wird in der Luft bald dunkelbraun. Ueber Schwefelsäure verdunstet wird eine beinahe schwarze, zerfliessliche Masse erhalten.

Das *Wismuthsalz* bildet auch bei Ueberschuss an Säure ein basisches Salz.

Das *Uranoxydsalz* krystallisirt nicht. Beim Verdunsten im Wasserbade bis zur Trockne wird es zersetzt, mit Zurücklassung eines basischen Salzes.

Das *Kupferoxydsalz* ist zu leichtlöslich, um regelmässige Krystalle geben zu können. Diese Krystalle sind hell blaugrün und bestehen aus $\dot{Cu}\ddot{\overline{Br}} + 5\dot{H}$. In der Luft verändern sie sich nicht, aber im luftleeren Raume über Schwefelsäure verwittern sie zu einem grünlich weissen Pulver. Sie verlieren nicht eher alles Wasser, als bis sie bei $+200^0$ anfangen zersetzt zu werden. Ammoniak fällt daraus ein basisches Salz $= \dot{Cu}\ddot{\overline{Br}} + 5\dot{Cu}$.

Wird das Salz in Ammoniak gelöst, so fällt Alkohol aus dieser Lösung dunkelblaue Nadeln, welche aus $\dot{Cu}\ddot{\overline{Br}} + 2N\overline{H}^3$ bestehen. Sie können in wenig Wasser gelöst werden, aber durch Verdünnung der Lösung werden sie zersetzt, indem

bromsaures Ammoniumoxyd entsteht, während Kupferoxydhydrat niederfällt. Beim Erhitzen wird es mit Feuererscheinung zersetzt.

Das *Bleioxydsalz* ist mit dem Strontiansalz isomorph, und enthält wie dieses 1 Atom Krystallwasser. Zur Auflösung bedarf es 75 Theile Wasser von mittlerer Temperatur. Verwandelt sich bei der Zersetzung schon bei $+ 180^{0}$ in Bleisuperoxyd und Bromblei, unter Entwickelung von Brom und Sauerstoffgas.

Das *Quecksilberoxydulsalz* bildet einen weissen Niederschlag, der beim Erhitzen schwach detonirt. Durch Kochen mit Wasser verwandelt es sich in ein gelbes krystallinisches Pulver $= \dot{H}g^{2}\ddot{\ddot{B}}r$, welches bei der Behandlung mit verdünnter Salpetersäure wieder neutral wird. Es ist löslich in Bromsäure und schiesst daraus beim Concentriren der Lösung in glänzenden blättrigen Krystallen an.

Das *Quecksilberoxydsalz* krystallisirt mit 2 Atomen Wasser. Verwandelt sich beim Erhitzen in Bromür, Bromid und Metall, während Brom und Sauerstoffgas weggehen. Mit Ammoniak bildet es eine Amidverbindung, welche aus $\dot{H}g\ddot{\ddot{B}}r + 2\dot{H}g + HgNH^{2}$ besteht. Beim Erhitzen detoniren auch sehr kleine Portionen davon mit äusserster Heftigkeit.

Das *Silberoxydsalz* ist höchst schwerlöslich in Wasser, aber doch so merklich löslich, dass man bei Analysen die Bromsäure nicht genau dadurch ausfällen kann. Es ist wasserfrei, weiss und wird in der Luft durch Einwirkung des Lichts grau. Beim gelinden Erhitzen verwandelt es sich allmälig in Bromsilber und Sauerstoffgas. Rasch

erhitzt geschieht dies mit Feuererscheinung und Verbreitung eines gelben Rauchs von Bromsilber.

In Ammoniak gelöst und die Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen, setzen sich farblose prismatische Krystalle ab, welche $\dot{A}g\ddot{B}r + 2NH^3$ sind, und welche durch Wasser in Ammoniak und Bromsilber verwandelt werden. In einem verschlossenen Gefäss sich selbst überlassen, wird es gelb und feucht, indem sich Bromsilber, Wasser und Stickgas bildet. Beim Erhitzen verpufft es.

Das *Platinoxydsalz* existirt nur in Auflösung, gibt beim Verdunsten Sauerstoffgas aus und verwandelt sich in Bromid.

Das *Chromoxydsalz* gibt beim Verdunsten Brom und Sauerstoffgas, und lässt reine Chromsäure zurück.

Stannate. Eine verdienstvolle Arbeit von Moberg*) über die Stannate, wiewohl schon 4 Jahre alt, ist bis jetzt der allgemeinen Aufmerksamkeit der Chemiker entgangen, weshalb ich hier einen kurzen Auszug daraus mittheilen will. Wasserhaltiges Zinnoxyd, oder richtiger zinnsaures Wasser, besteht bekanntlich aus $\dot{H} + \ddot{S}n$, und es bildet den Typus für den Sättigungsgrad des Zinnoxyds als Säure.

Das *Kalisalz*. Wird Zinnoxydhyrat in kaustischem Kali aufgelöst und diese Lösung im luftleeren Raume bis zu einer gewissen grösseren Consistenz verdunstet, so schiesst daraus zinnsaures Kali in Krystallen an, abgeleitet aus der primitiven Form eines schiefen rhombischen Prisma's,

*) Dissertatio chemica de Stannatibus. Auct. A. Moberg Helsingforss, 1838.

mit sehr spitzen Winkeln, die zuweilen durch Abstumpfungsflächen ersetzt sind. Regelmässige Krystalle werden nur aus einer weniger stark concentrirten Auflösung beim langsamen Verdunsten erhalten. Sie sind farblos, glänzend, schmecken kaustisch alkalisch, lösen sich leicht in kaltem und warmem Wasser, zerfliessen nicht in der Luft, ziehen aber Kohlensäure an. Bestehen aus $\dot{K}\ddot{Sn} + 3\dot{H}$.

Das *Natronsalz* wird auf dieselbe Weise erhalten, aber es krystallisirt schwieriger, weil es leichter löslich ist. Bildet dann sechsseitige Tafeln, die aus $\dot{Na}\ddot{Sn} + 3\dot{H}$ bestehen.

Das *Ammoniumoxydsalz* wird erhalten, wenn man feuchtes Zinnoxydhydrat in kaustischem Ammoniak bis zur völligen Sättigung auflöst und die Lösung in einer Evaporationsglocke über Schwefelsäure verdunstet. Es trocknet zu einer gelblichen, gallertartigen Masse ein, die aus $\dot{N}H^4 + \ddot{Sn}^2$ besteht. Es ist also ein Bistannat. Vermischt man eine Lösung von zinnsaurem Kali mit Salmiak, so fällt eine weisse Gallerte nieder, die aber nicht analysirt werden konnte, weil sie beim Waschen aufgelöst wurde.

Das *Barytsalz* wird am besten durch Fällung des Kalisalzes mit Chlorbarium dargestellt. Es ist ein weisses schweres Pulver, welches aus $\dot{Ba}\ddot{Sn} + 6\dot{H}$ besteht.

Das *Kalksalz*, auf ähnliche Weise hervorgebracht, fällt schwierig nieder. Es ist farblos und $= \dot{Ca}\ddot{Sn} + 4\dot{H}$. Das *Talkerdesalz* fällt in Gestalt eines Magma's nieder, welches das Filtrum verstopft und nicht ausgewaschen werden kann.

Das *Manganoxydulsalz* fällt ebenfalls farblos nieder, wird aber an der Luft gelb. Das *Zinkoxydsalz* fällt weiss nieder und ist $= \dot{Z}n\ddot{S}n + 2\dot{H}$. Das *Bleioxydsalz* fällt weiss nieder, aber in geringer Menge, und es scheint grösstentheils in der Flüssigkeit löslich zu sein. Das *Kupferoxydsalz* fällt grün nieder, und ist $= \dot{C}u\ddot{S}n + 3\dot{H}$. Das *Quecksilberoxydsalz* fällt gelb nieder, fängt aber bald an sich ins Grüne zu ziehen und wird in kurzer Zeit dunkelgrün; enthält 5 Atome Wasser. Das *Quecksilberoxydsalz* fällt zuerst weiss nieder, wird nachher dunkelgrün, und besteht aus $\dot{H}g\ddot{S}n + 6\dot{H}$.

Kalisalze. Kaliumeisencyanür.

Liebig*) hat in einer interessanten Abhandlung über die Bereitung des Blutlaugensalzes einige vorher nicht richtig erforschte theoretische Punkte aufgeklärt. Bei der fabrikmässigen Bereitung des Kaliumeisencyanürs setzt man bekanntlich metallisches Eisen zu. Die Temperatur, in welcher das Gemisch von kohlensaurem Kali, stickstoffhaltigen organischen Stoffen und Eisen geglüht wird, ist weit höher, wie die, bei welcher das Kaliumeisencyanür in Cyankalium und Kohleneisen verwandelt wird. Bei dem Glühen entsteht also kein Kaliumeisencyanür, was leicht erkannt werden kann, wenn man eine Portion der Masse mit 40procentigem Alkohol auslaugt, in welchem sich nämlich Cyankalium auflöst, mit Zurücklassung einer Masse, die kein Kaliumeisencyanür enthält. Kocht man dagegen eine Lösung von Cyankalium mit Eisenspänen, so löst sich das Ei-

*) Ann. der Chemie und Pharmac. XXXVIII, 20.

sen unter Entwickelung von Wasserstoffgas auf, man erhält Kaliumeisencyanür, während sich $\frac{1}{3}$ von dem Kalium zu Kali oxydirt hat. Dasselbe geschieht noch leichter mit Schwefeleisen ohne Gasentwickelung, und man erhält Kaliumeisencyanür und Schwefelkalium. Ganz dasselbe findet statt, wenn die Masse mit Wasser ausgekocht wird. Erst dabei bildet sich das Kaliumeisencyanür darin.

Graham *) hat eine, wie es scheinen will, vortreffliche Verbesserung bei der Bereitung des chlorsauren Kali's vorgeschlagen. Man vermischt sehr genau gleiche Atomgewichte von kohlensaurem Kali und trocknem Kalkhydrat, und leitet Chlorgas in dasselbe. Dieses wird mit Heftigkeit absorbirt, die Temperatur steigt über + 100°, und nach beendigter Absorption hat man kohlensauren Kalk und ein Gemisch von Chlorkalium und chlorsaurem Kali, welches mit kochendem Wasser auf die gewöhnliche Weise geschieden wird. Chlorsaures Kali.

A. Vogel **) hat eine leichte Methode gezeigt, um chlorsaures Kali oder Salpeter, die man in einer Lösung vermuthet, zu entdecken und zu unterscheiden. Man setzt einige Tropfen Essigsäure hinzu, so dass die Lösung sauer wird und darauf einige Tropfen Lackmustinctur, welche durch Salpetersäure roth und durch Chlorsäure gebleicht wird, was jedoch nicht geschieht, wenn die Lösung weniger als $\frac{1}{84}$ chlorsaures Kali von ihrem Gewicht enthält. Unterscheidung des chlorsauren Kalis von Salpeter in einer Lösung.

Antimonsaures Kali bildet, so wie es bei der Antimonsaures Kali.

*) L. and. E. Phil. Mag. XVIII, 519.
**) Journ. für pract. Chemie, XXXIII, 507.

Verdunstung des in kochendem Wasser gelösten Salzes erhalten wird, nach Versuchen von Rammelsberg *) eine körnige Krystallisation, ist in kaltem Wasser wenig löslich, und besteht aus $K\ddot{S}b + 5\dot{H}$.

Natronsalze. Wasserhaltiges Kochsalz. Hankel **) hat mit vieler Genauigkeit die Krystalle des wasserhaltigen Kochsalzes gemessen und beschrieben. Da die Beschreibung nicht ohne Zeichnungen verstanden werden kann, so muss ich auf die Abhandlung verweisen. Die Krystalle gehören in das monoklinoëdrische System, wie Frankenheim angegeben hat. Hankel hat einige von den Angaben des letzteren abweichende Winkelverhältnisse gefunden.

Salpetersaures Natron. Mitscherlich ***) hat gezeigt, dass salpetersaures Natron mit schwefelsaurem Baryt niederfällt, so dass, wenn man die Flüssigkeit vom Filtrum abtropfen lässt, die Flüssigkeit, welche in dem abgetropften Niederschlage zurückbleibt, eine weit grössere Menge von salpetersaurem Natron enthält, als ein gleiches Volum der durchgegangenen Flüssigkeit. Wird der Niederschlag vollkommen ausgewaschen, so bleiben dennoch in dem schwefelsauren Baryt 2 Procent salpetersauren Natrons zurück, die sich beim Glühen zersetzen, so dass man dann beim Auswaschen Natron erhält. Dasselbe geschieht nicht mit Chlornatrium und schwefelsaurem Baryt. Mitscherlich erklärt dieses aus einer rein physikalischen

*) Poggend Ann. LII, 197.

**) Daselbst, LIII, 623.

***) Monatsbericht der K. Preuss. Acad. d. Wissenschaften, 1841, S. 384.

Ursache, ähnlich der Condensirung der Gase in Kohlenpulver und Platinschwamm. Es kann jedoch auch eine reine chemische Ursache haben, nämlich in der Bildung eines Doppelsalzes, welches sich in einer Flüssigkeit erhält, worin sich salpetersaures Natron aufgelöst befindet, aber welches von reinem Wasser unaufhörlich zersetzt wird, wie wir so viele Beispiele haben.

Unterschwefligsaures Natron und Langlois's Natronsalz.

De la Provostaye *) hat die Krystallform des unterschwefligsauren Natrons und des Langlois'schen Salzes bestimmt. Die Krystalle derselben gehören zu einerlei System, nämlich zu dem monoklinoëdrischen; aber sie sind nicht isomorph. Langlois's Salz bildet glänzende, platte, prismatische Krystalle, welche sich mit einer sehr scharfen Endkante endigen, und die Kanten der schmalen Seiten durch zwei Flächen ersetzt haben.

Borax.

Payen **) hat die Bereitung des Boraxes aus natürlicher Borsäure im Grossen beschrieben. In Rücksicht auf den technischen Theil davon, welcher nicht hieher gehört, muss ich auf seine Abhandlung verweisen. Der octaëdrische Borax welcher nur 5 Atome Wasser enthält, wird erhalten, wenn man eine so gesättigte Lösung, dass sie bei + 100° mit dem Aräometer 1,26 specif. Gewicht zeigt, krystallisiren lässt, während das Thermometer darin bleibt. Die Krystallisation beginnt bei + 79° und endigt bei + 56°. Dann muss die Mutterlauge sogleich davon abgeschieden werden, indem sonst hernach der gewöhnliche Borax mit 10 Atomen Krystallwasser anschiesst.

*) Ann. de Ch. et de Phys. III, 353.
**) Daselbst, II, 322.

Essigsaures Natron.

Frankenheim *) hat angegeben, dass krystallisirtes essigsaures Natron, unter einer Schicht Oel bis zum Schmelzen erhitzt, kein Wasser verliert und nach dem Erkalten flüssig bleibt, und nicht eher wieder erstarrt, als bis man einen Krystall von demselben Salz hineinführt, wodurch alles zu einer festen Masse wird.

Metallsalze. Doppelsalze von Zinnchlorid mit alkalischen Chlorüren.

Bolley **) hat die Doppelsalze von Zinnchlorid mit den Chlorüren von Kalium, Natrium und Ammonium untersucht. Das Zinnchlorid wird aus Zinnchlorür bereitet durch Einleiten von Chlorgas bis zur Sättigung, und durch Abdunsten des überschüssigen Chlors.

Das *Kaliumsalz* wird erhalten, wenn man Chlorkalium in der Zinnchlorid-Lösung auflöst, jedoch nicht in zu grosser Menge, so dass die Flüssigkeit einen Ueberschuss an Chlorid behält, und zur Krystallisation verdunstet, wobei das Salz in Octaëdern anschiesst, die wasserfrei sind und aus $KCl + SnCl^2$ bestehen.

Das *Natriumsalz* wird auf ähnliche Weise dargestellt, aber es ist so leichtlöslich, dass es sich schwierig von dem Ueberschuss des Zinnchlorids scheiden lässt. Es schiesst in hemitropischen Tafeln an, welche Krystallwasser enthalten, das in der Wärme unter Verwitterung anfängt wegzugehen. Es enthält weniger Chlorid, als das Kaliumsalz, vielleicht 2 Atome Chlornatrium auf 1 Atom Zinnchlorid. Aber **Bolley** hält die Analyse nicht für zuverlässig.

---

*) Archiv der Pharmac. XXV, 307.

**) Ann. der Chemie und Pharm. XXXIX, 110.

Das *Ammoniumsalz* ist lange bekannt gewesen unter dem englischen Namen *Pinksalt*, von Pink, roth, wegen seiner Anwendung zum echt Rothfärben. Es wird auf ähnliche Weise, wie die vorhergehenden, aus Zinnchlorid und Salmiak erhalten. Es schiesst in regulären Octaedern an, ist mit dem Kaliumsalz isomorph und wie dieses wasserfrei. Besteht aus $NH^4Cl + SnCl^2$. Bolley erinnert dabei an die Gleichheit in der Zusammensetzung und in der Form mit den entsprechenden Platindoppelsalzen, was auch recht bemerkenswerth ist.

Das Ammoniumsalz bedarf bei $+14^0,5$ zu seiner Auflösung 3 Theile Wasser, und diese Lösung kann gekocht werden; aber verdünnt man sie und kocht sie dann, so fällt Zinnoxyd in Gestalt von Hydrat nieder. Bolley macht im Uebrigen darauf aufmerksam, dass das auf diese Weise hervorgebrachte Zinnchlorid ganz andere und vortheilhaftere Wirkungen als Beitzmittel besitzt, wie das, was durch die Verbindung des mit Salpetersäure gebildeten Zinnoxyds mit Salzsäure dargestellt wird.

Basisches oxalsaures Bleioxyd.

Pelouze*) hat ein basisches Salz der Oxalsäure mit Bleioxyd entdeckt. Es wird erhalten, wenn man in eine kochende Lösung von Oxamid und salpetersaurem oder essigsaurem Bleioxyd, in welcher das Oxamid in Ueberschuss vorhanden ist, ein wenig Ammoniak tropft, wobei es in weissen glänzenden Krystallflittern niederfällt, die sich sanft anfühlen. Es bildet sich auch, wenn man $\dot{P}b^3\bar{A}$ mit oxalsaurem Ammoniak fällt, aber es

*) L'Institut Nr. 415, p. 418.

ist dann ein pulverförmiger Niederschlag. Es besteht aus 90,5 Bleioxyd und 9,5 Oxalsäure $= \dot{P}b^3\ddot{C}$. In der Luft zieht der Ueberschuss an Base Kohlensäure an, welcher daraus auch durch verdünnte Säuren und durch eine verdünnte Lösung von salpetersaurem Bleioxyd ausgezogen wird.

Wird dieses Salz in eine kochende Lösung von 1 Th. salpetersaurem Bleioxyd in 2 Th. Wasser geworfen, so verwandelt es sich in einen körnigen Niederschlag, der aus $\dot{P}b\ddot{\ddot{N}} + \dot{P}b^3\ddot{C}$ besteht, vielleicht $= \dot{P}b^2\ddot{\ddot{N}} + \dot{P}b^2\ddot{C}$. Er bildet sich auch, wenn man ein wenig Ammoniak zu einer kochenden Lösung von Oxamid mit salpetersaurem Bleioxyd im Ueberschuss setzt.

Schwefligsaures Kupferoxydul.

Bourson *) hat angegeben, was bereits bekannt war, dass man schwefligsaures Kupferoxydul krystallisirt erhält, wenn man eine concentrirte Lösung von Kalibisulfit in eine kalte Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd giesst, das gefällte Kupferoxydulsulfit abfiltrirt und die Lösung in gelinder Wärme verdunstet. Der Ueberschuss an schwefliger Säure, welchen das Sulfit aufgelöst enthält, verflüchtigt sich dabei und das neutrale Salz schiesst darauf in dunkelrothen Krystallen an.

Chromsaures Kupferoxyd.

Böttger **) hat gezeigt, dass durch Ausfällung einer Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd mit neutralem chromsauren Kali ein rothbrauner Niederschlag erhalten wird, der chromsaures Kupferoxyd ist, welches nach dem Auswaschen und Trocknen die Farbe des Eisenochers hat. Die

*) L'Institut, Nr. 416, p. 426.

**) Böttger's Neue Beiträge zur Physik u. Chemie, S. 77.

Angaben, nach welchen dieses Salz einen Stich ins Grüne haben oder weiss sein sollte, sind also unrichtig.

Wird dieses Salz in kaustischem Ammoniak aufgelöst, so erhält man eine dunkelgrüne Auflösung, aus welcher Alkohol dunkelgrüne Körner von chromsaurem Kupfer-Ammoniak ausfällt, die mit Alkohol gewaschen werden. Dieses Salz zersetzt sich in der Luft allmälig, so wie auch durch Wasser, besonders kochendheisses.

Weinsaures Kupferoxyd-Ammoniak.

Du Menil *) hat ein weinsaures Kupferoxyd-Ammoniak bekannt gemacht, welches erhalten wird, wenn man weinsaures Kupferoxyd in kaustischem Ammoniak auflöst, und die Lösung mit Alkohol fällt. Es scheidet sich in Gestalt eines dunkelblauen Salzes ab $= 2\dot{C}u\,\bar{T} + NH^5 + 2\dot{H}$. Da es sich gut aufbewahren lässt, so empfiehlt er es zur medicinischen Anwendung, anstatt des schwefelsauren Kupferoxyd-Ammoniaks.

Quecksilberoxydulsalze.

H. Rose **) hat die Veränderung untersucht, welche die Quecksilberoxydulsalze beim Kochen mit Wasser erleiden, wobei sie eine dunklere Farbe bekommen, die bei einigen bis in Schwarz übergeht, und welche Veränderung man im Allgemeinen als davon abhängig betrachtet hat, dass Wasser eine Portion Säure ausziehe. Die Versuche sind mit den Salzen sowohl der gewöhnlicheren Mineralsäuren als auch Pflanzensäuren angestellt. Das Resultat davon ist, dass die angenommene Ursache der Farben-Veränderung nicht die richtige ist. Durch anhaltendes Kochen mit

*) Archiv der Pharmac. XXV, 176.

**) Poggend. Ann. LIII, 117.

Wasser wird ein schwerlösliches oder unlösliches Oxydulsalz auf die Weise verändert, dass sich von dem Oxydul bald mehr bald weniger zersetzt in Quecksilber und Oxyd, und dass das abgeschiedene Quecksilber die Ursache der dunklen Farbe wird. Das salpetersaure Oxydulsalz z. B. gibt eine Auflösung von unverändertem Oxydsalz und einen schwarzen Rückstand, der aus Quecksilber besteht, vermischt mit einem Doppelsalz von Oxyd und Oxydul, Das schwefelsaure Salz lässt ein Gemisch von Quecksilber und dem gelben basischen Oxydsalz zurück. Aus dem Rückstande aller dieser gekochten Oxydulsalze zog verdünnte Salzsäure Quecksilberoxyd aus.

Bromsilber. Wirkung desselben in der Photographie.

Gaudin *) hat gezeigt, dass ein geringer Gehalt an Bromsilber im Jodsilber bei photographischen Versuchen die Fläche so empfindlich für den Lichteindruck macht, dass für die Erhaltung der Zeichnung keine längere Zeit erfordert wird, als 1/14 Secunde oder nur eine Zeit, in welcher man die Oeffnung des Instruments mit der grössten Schnelligkeit öffnen und wieder verschliessen kann, und dass also auf diese Weise ein Gegenstand, der sich in Bewegung befindet, als regelmässiges Bild erhalten wird. Seine Methode dies auszuführen, besteht darin, dass er in eine Lösung von Jod in Alkohol tropfenweise Brom einmischt, bis die Lösung schön roth geworden ist, und dass er sie dann mit Wasser bis zur schön strohgelben Farbe verdünnt. Die Silberplatte wird mit Jod auf die gewöhnliche Weise überzogen, und darauf in den Dampf dieser Flüssig-

*) L'Institut, Nr. 408, p. 354.

keit gehalten, bis sie einen deutlichen Stich ins Rosenrothe bekommen hat, worauf sie dann zur Anwendung vorbereitet ist. — Die Flüssigkeit, welche zum beständigen Gebrauch aufbewahrt werden kann, muss von Zeit zu Zeit mit ein wenig Bromwasser wieder verstärkt werden, weil sich das Brom mit der Zeit daraus verflüchtigt.

Palladiumsalze mit Ammoniak.

Fehling*) hat einige Haloidverbindungen des Palladiums mit Ammoniak untersucht. Der fleischfarbige Niederschlag von *Palladiumchlorür* mit Ammoniak im Ueberschuss ist $PdCl + NH^3$. Wird er mit Wasser gekocht, so bleibt ein brauner Rückstand, und beim Erkalten schiessen aus der Lösung gelbe Krystalle an, die nichts anderes sind, als das ursprünglich angewandte $PdCl + NH^3$. Aber der braune Rückstand, welcher weniger bedeutend ist, enthält 3 Atome Palladium auf 1 Doppelatom Chlor, oder in 100 Theilen 64,18 Palladium und 14,85 Chlor. Fehling stellt die Formel $Pd^3Cl + 3NH^3$ auf mit der Annahme, dass das Fehlende Ammoniak sei. Einer solchen Formel mangelt Wahrscheinlichkeit. Er ist wahrscheinlich eine Amidverbindung. Fehling bemerkt, dass die Lösung, aus welcher sich das gelbe Salz abgesetzt hat, Chlorammonium enthält. Man kann nicht einsehen, woher der Wasserstoff gekommen ist, welcher das Ammoniak in Ammonium verwandelt hat, wenn nicht entweder Pd oder NH^2 gebildet worden ist.

Das fleischfarbige Palladiumchlorür-Ammoniak wird, wenn es noch feucht bis zu $+100^0$ erhitzt

---

*) Ann. der Chem. und Pharm. XXXIX, 110.

wird, gelb. Ist es trocken geworden, so verändert es seine Farbe selbst nicht bei $+ 180^0$.

Löst man die Ammoniak-Verbindung unter Beihülfe von gelinder Wärme in starkem kaustischem Ammoniak bis zur völligen Sättigung auf, und lässt man die Lösung verdunsten, während von Zeit zu Zeit ein wenig concentrirtes kaustisches Ammoniak zugefügt wird, so schiesst ein farbloses Salz in Krystallen an, welches $= PdCl + 2NH^3 + \dot{H}$ ist. Dieselbe Verbindung wird erhalten, wenn man die gelbe Verbindung der Einwirkung von feuchtem Ammoniakgas aussetzt. Mit der fleischrothen wird sie schwierig und niemals vollständig gebildet. Sie ist leichtlöslich in Wasser, und Säuren fällen die gelbe Verbindung krystallinisch, aber erst nach einigen Minuten.

Jodpalladium löst sich leicht und unter Wärme-Entwickelung in kaustischem Ammoniak. Aus dieser Lösung fällen Säuren Jodpalladium-Ammoniak mit einer rothgelben Farbe, ähnlich der von iridiumhaltigem Platinsalmiak. Dieser Niederschlag muss nach dem Auswaschen stark ausgepresst und rasch getrocknet werden, wenn er sich unverändert erhalten soll. Im feuchten Zustand sich selbst überlassen, verwandelt er sich in eine Krystallmasse von schön rother Farbe. Er ist jedoch in beiden Fällen dieselbe Verbindung $= PdJ^2 + NH^3$, aber vielleicht in zwei isomerischen Modificationen. In Ammoniak aufgelöst setzt sich daraus bei der Verdunstung dieselbe Verbindung ab, aber setzt man während der Verdunstung dann und wann kaustisches Ammoniak zu, so schiesst $PdJ^2 + 2NH^3$ in farblosen Krystallen an, welche wasserfrei sind.

Sie wird auch gebildet, wenn man Palladiumjodür in Ammoniakgas verweilen läst.

Cyanpalladium löst sich leicht in warmem Ammoniak, und wird die Lösung in der Wärme gesättigt, so schiesst beim Erkalten $PdCy + NH^5$ in farblosen Krystallen an. Es verändert sich nicht bei $+120°$, löst sich ohne bedeutende Zersetzung in kochendem Wasser und krystallisirt daraus beim Erkalten. Eine höhere Verbindung mit Ammoniak bildet sich nicht, auch wenn Cyanpalladium der Einwirkung von feuchtem Ammoniakgas ausgesetzt wird.

Die Bereitung des Jodgolds ist von Meillet*) und von Fordos untersucht worden. Der erstere fällt eine Lösung von neutralem Goldchlorid, die nicht zu sehr verdünnt worden ist, mit einer Lösung von Jodammonium, die man in kleinen Portionen zusetzt, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Dann wird die Flüssigkeit mit der Hälfte ihres Volums an Alkohol vermischt, und nach dem Klären das Liquidum von dem fast schwarzen Niederschlag abgegossen und dieser hernach mehrere Male wiederholt mit kleinen Quantitäten Alkohol übergossen, um darin einen Jod-Ueberschuss aufzulösen. Ist dann das Praeparat gelbweiss und krystallinisch geworden, so wird der Alkohol abgegossen und das Jodür in freier Luft an einem dunklen Ort getrocknet. Fordos fällt mit Eisenjodür, welches dabei von dem Jod-Ueberschuss in Jodid verwandelt wird, und er wäscht mit Wasser. Das Präparat muss in einem gut verschlossenen Gefäss und gegen Licht verwahrt Jodgold.

*) Journ. de Pharmac. XXVII, 653. 665.

werden, weil es, gleichwie das Goldoxyd, sonst allmälig zersetzt wird. Es verträgt kaum +50°, ohne dass es anfängt zersetzt zu werden. Bei +120° und selbst noch darunter ist es in kurzer Zeit zersetzt. Es zersetzt sich beim Kochen mit Wasser oder Säuren, unter Abscheidung von Gold. Eben so wird es durch Alkohol und Aether selbst in der Kälte zersetzt.

Fordos glaubte gefunden zu haben, dass durch Fällung des Goldjodürs mit Jodkalium im Ueberschuss eine gelbe Lösung erhalten werde, welche Kaliumgoldjodid enthalte, aber sie verträgt nicht die Verdunstung, ohne dass sie Gold abscheidet.

Antimonchlorid. Levol*) hat eine sehr einfache Methode angegeben, um Antimonoxyd auf einen Gehalt an Antimonsäure zu prüfen, welche darin besteht, dass man ein bestimmtes Gewicht davon in Salzsäure auflöst und die Lösung mit einer Lösung von Goldchlorid in Salzsäure, die frei von Salpetersäure ist, vermischt. Das Antimonchlorid verwandelt sich in Superchlorid, wobei metallisches Gold mit sehr schöner matter Goldfarbe niederfällt. 1 Atom Chlorid fällt 2 Atome Gold aus. Das Gewicht von dem ausgefällten Gold weist dann aus, ob alles, oder wieviel von dem aufgelösten Antimon Oxyd gewesen ist. Ich erinnere an Rose's einfachere Prüfung, welche bei dem Antimonoxyd, S. 106, angeführt worden ist.

Schwefelsaure Chromoxydsalze. Schrötter**) hat einige sehr interessante Untersuchungen über die Chromoxydsalze in ihren beiden ungleichen Modificationen mit grüner und

*) Ann. de Ch. et de Phys. I, p. 504.
**) Poggend. Ann. LIII, 513.

mit Purpur-Farbe mitgetheilt. Wird Chromoxydhydrat bis zur völligen Sättigung in Schwefelsäure aufgelöst, so gibt es, gleichwie das Eisenoxyd und die Thonerde, ein in Wasser lösliches Salz, welches aus $\overline{Cr}\ddot{S}^2$ besteht, in welchem also die Säure doppelt so viel Sauerstoff enthält, wie die Basis. Es trocknet ohne Merkmahle von Krystallisation zu einer formlosen grünen Masse ein, aus welcher die Schwefelsäure durch Glühen vollkommen ausgetrieben werden kann. Verdünnt man die Auflösung dieses Salzes mit Wasser, so scheidet sich ein basisches Salz ab, und die Lösung enthält neutrales Salz; aber wird sie gekocht, so fällt daraus, gleichwie bei dem entsprechenden Eisenoxydsalz, der grösste Theil in Gestalt eines basischen Salzes nieder, welches ein grünes Pulver bildet, und aus $\overline{Cr}^3\ddot{S}^2$ besteht. Es ist löslich in Säuren, auch in der Flüssigkeit, aus welcher es gefällt wurde, wenn man sie darüber so weit verdunstet, dass die freie Säure wieder concentrirter geworden ist. Schrötter hat die ungleichen Temperaturen untersucht, in welchen die ungleich concentrirten Lösungen dieses Salzes durch Wärme anfangen zersetzt zu werden, und er ist dabei zu dem besonders eigenthümlichen Resultat gekommen, dass bei einem specif. Gewicht von 1,022 die Zersetzung bei $+57^0$ beginnt, von 1,031 bis 1,037 erhält sie sich bei $+64^0$, dann fällt sie wieder allmälig bis $+57^0$ bei einem specif. Gewicht von 1,166. Dieser Umstand hat jedoch darin seinen Grund, dass er das specif. Gewicht nicht durch Verdünnung mit Wasser veränderte, sondern er verdünnte erst einen Theil der Lösung mit kaltem Wasser, wodurch ein ba-

disches Salz ausgefällt wurde, worauf dann die filtrirte Lösung mit dem darin zurückgebliebenen neutralen Salze als Verdünnungsmittel diente. Durch eine geringe Verdünnung wurde dabei das Verhältniss der Säure zur Base wenig verändert, aber je mehr die Flüssigkeit hernach verdünnt wurde, desto grösser wurde das Verhältniss der Säure zu der Base, und desto höher die Temperatur, in welcher die Zersetzung stattfand.

Wird die Lösung des jetzt erwähnten Salzes in Wasser mit Schwefelsäure im Ueberschuss vermischt, und dann verdunstet, bis die Schwefelsäure anfängt verflüchtigt zu werden, so wird die ganze Masse bei einem gewissen Punkte aus Grün in Pfirsichblüthfarben verändert, und sie ist dann von der überschüssigen Schwefelsäure geschieden, worin sie nur aufgeschlämmt war. Nach dem Erkalten kann der Ueberschuss der Säure mit Wasser weggewaschen werden, und das Salz löst sich dann weder in kochendem Wasser noch in Säuren; aber es zersetzt sich beim Kochen mit Kalihydrat, wiewohl auch dies nur langsam stattfindet. Es ist $\dot{C}r\dddot{S}^3$. Nach dem Trocknen ist es hellgrau im Tageslichte, mit einem kaum merklichen Stich in Purpur. Bei Feuerlicht ist es grün. Beim Erhitzen wird es pfirsichblüthfarben, was beim Erkalten wieder verschwindet. Dieses Salz kann in löslicher Form erhalten werden, wenn man 8 Th. trocknes Chromoxydhydrat in 9 Th. concentrirter Schwefelsäure auflöst. Man bekommt dann, besonders bei Anwendung von Wärme eine grüne Flüssigkeit, die das neutrale grüne Salz enthält, und aus welcher Alkohol nichts Krystallinisches abscheidet. Aber wenn diese Flüssig-

keit einige Wochen lang sich selbst überlassen bleibt, so verändert sie ihre Farbe und setzt grünlich blaue Krystalle ab, die sich in Wasser mit tief dunkelblauer Farbe auflösen, welche Lösung bei Lichtschein im Durchsehen rubinroth ist. Dieses Salz ist $\dot{\text{C}}\text{r}\dddot{\text{S}}^3 + 15\dot{\text{H}}$. Es gab ein wenig Wasser mehr, aber Schrötter bemerkt, dass es unmöglich 16 Atome enthalten könne. Dieses Salz lässt sich schwierig aus Wasser krystallisirt erhalten, weil es so leicht löslich ist, dass 120 Th. Salz sich bei $+ 20^0$ in 100 Th. Wasser lösen. Aber es kann aus der Lösung mit Alkohol ausgefällt werden, weil es hierin ganz unlöslich ist. Es bildet dann einen krystallinischen, schwach pfirsichblüthfarbenen Niederschlag. Vermischt man die Lösung mit so viel Alkohol, dass er nicht hinreicht, sogleich einen Niederschlag zu bewirken, und überbindet man dann das Gefäss mit einer feuchten Blase, so verdunstet durch diese allmälig das Wasser, aber nicht der Alkohol, und dabei schiesst das Salz in regulären Octaëdern an. Sein specif. Gewicht ist bei $+ 22^0 = 1,696$. (Es ist nicht angeführt worden, ob bei dieser Bestimmung die grosse von der Temperatur abhängige Veränderung im specif. Gewicht des Alkohols, in dem die Wägung geschah, abgerechnet worden ist, was bei Vergleichung mit Wasser eine bemerkenswerthe Veränderung veranlasst).

Erhitzt man eine Lösung von diesem Salz in Wasser zwischen $+ 65^0$ und 70^0, so geht es darin in die grüne Modification zurück, aus der es wieder nach längerer Zeit in die blaue oder violette verwandelt wird. Erhitzt man das trockne Salz,

so findet diese Umsetzung erst bei + 100° statt, wobei es zugleich 10 Atome Wasser verliert.

Schrötter betrachtet jedoch diese Veränderungen nicht als isomerische Uebergänge, sondern nur als ungleiche wasserhaltige Verbindungen, wofür er einen Beweis in dem Umstande findet, dass wenn man auf die Lösung des blauen Salzes in einem, an einem Ende zugeschmolzenen Glasrohr Alkohol giesst, und sie dann unvermischt stehen lässt, die Farbe allmälig von oben nach unten grün wird, und dann die Flüssigkeiten mit einander vermischt werden können, ohne dass etwas niederfällt. Man versteht nicht recht, warum der Alkohol Wasser aus dem Salze wegnimmt, da es sich in der Flüssigkeit in überflüssiger Menge befindet, oder warum nicht der Alkohol, mit dem das gefällte blaue Salz gewaschen wird, dieses nicht sogleich in das grüne Salz verwandelt, wenn die Veränderung auf der Verwandtschaft des Alkohols zum Wasser beruhte.

Es ist zu bedauern, dass nicht Schrötter die Zersetzung des blauen schwefelsauren Salzes mit Barytsalzen versucht hat, um zu erforschen, in welchem Grade andere Säuren entsprechende blaue oder violette Verbindungen geben. Mit Oxalsäure ist es bereits bekannt.

Dieses blaue Salz ist es, welches in dem bekannten Chromalaun enthalten ist. Zu der bekannten Darstellungsmethode dieses Salzes hat Schrötter noch eine andere hinzugefügt, nach welcher schwefligsaures Gas in eine aussen abgekühlte Lösung von Kalibichromat geleitet wird, bis die Verwandlung stattgefunden hat. Schrötter hat gefunden, dass der durch Erhitzen grün

gewordene Chromalaun nach einiger Zeit wieder in seine primitive Modification zurückgeht.

Er hat aus Natronbichromat ein entsprechendes Natronsalz dargestellt, indem er es nach dem gewöhnlichen Verfahren mit Schwefelsäure und Alkohol vermischt. Es schiesst zu einer warzenförmigen, violetten Masse an, die sehr leichtlöslich ist in Wasser und in trockner Luft fatiscirt.

Das entsprechende Ammoniaksalz wurde durch Vermischung des blauen schwefelsauren Chromoxyds mit schwefelsaurem Ammoniak in gehörigen Verhältnissen erhalten. Es schiesst wie das Kalisalz in schönen Octaëdern an.

Sie werden alle grün, wenn man ihre Lösung erhitzt, aber sie gehen nach $1\frac{1}{2}$ bis 2 Wochen in ihre ursprüngliche Modification wieder zurück.

Anderson*) hat in Svanberg's Laboratorium das Verhalten der Molybdänsäure zur Schwefelsäure untersucht. Die erstere löst sich in der letzteren, aber die Verbindung kann nicht durch Verdunstung zum Krystallisiren gebracht werden. Zersetzt man dagegen molybdänsauren Baryt mit im Ueberschuss zugesetzter Schwefelsäure, so erhält man durch Verdunstung der Lösung über Schwefelsäure eine krystallisirte Verbindung, welche nach Anderson's Analyse besteht aus: Schwefelsaure Molybdänsäure.

Schwefelsäure . .	57,3
Molybdänsäure . .	32,8
Wasser und Verlust	9,9,

entsprechend der Formel $\dddot{M}o\dddot{S}^3 + 2\dot{H}$. Dieses Verhalten scheint zwei isomerische Modificationen auszuweisen.

*) Privatim mitgetheilt.

Schwefelsalze. Sulfantimoniate.

Rammelsberg *) hat die Reihe der Sulfantimoniate untersucht, von denen bisher nur das Natriumsalz genauer gekannt war.

Die Sulfantimoniate werden auf mehrfache Weise dargestellt:

1. Durch Verbindung einer löslichen Schwefelbase oder deren Sulfhydrat mit Antimonsulfid.

2. Durch Zersetzung der antimonsauren Salze mit Wasserstoffsulfid.

3. Durch Auflösung des Antimonsulfids in Kali- oder Natronhydrat oder in deren Carbonaten, wobei ein zweifach antimonsaures Salz des Alkali's gebildet wird und niederfällt.

4. Auf trocknem Wege durch Zusammenschmelzen von Hepar, oder kohlensaurem Alkali und Schwefel, mit Schwefelantimon, und

5. Durch Kochen der Lösung eines Sulfantimonits mit mehr Schwefel, welches die von Schlippe angewandte Methode für die Darstellung des Natriumsalzes war.

Die in Wasser löslichen Sulfantimoniate sind entweder farblos oder schwach gelblich. Die unlöslichen sind gelb, rothgelb, braun und selbst schwarz.

Die Salze der Alkalien und alkalischen Erden sind löslich in Wasser, aber unlöslich in Alkohol. Alle anderen sind unlöslich in Wasser und Alkohol. Die in Wasser löslichen werden durch Säuren unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff zersetzt, die Zersetzung geschieht selbst durch Kohlensäure, und dabei fällt Antimonsulfid nieder.

Sie gleichen im Allgemeinen sehr den Sulfarsenia-

*) Poggend. Ann. LII, 193.

ten auf demselben Sättigungsgrade. Aber die Sulfantimoniate scheinen nur einen Sättigungsgrad zu haben, nämlich $= \acute{R}^3 \overset{\prime\prime}{\ddot{S}b}$. Ihre gesättigten Auflösungen in Wasser lösen beim Kochen kein Antimonsulfid mehr auf, wodurch sie sich von den Sulfantimoniten unterscheiden, welche in der Wärme übersättigt werden und das Aufgelöste beim Erkalten wieder abscheiden.

Das *Kaliumsalz* wird am besten dargestellt, Kaliumsalz. wenn man $\overset{\prime\prime\prime}{S}b$, kohlensaures Kali, Schwefel und kaustischen Kalk in gehörigen Proportionen (Jahresb. 1842, S. 116) zusammenschmilzt. Es schiesst in gelblichen Krystallen an, die in feuchter Luft zerfliessen, und sich an der Oberfläche zersetzen. Es besteht aus $\acute{K}^3\overset{\prime\prime}{\ddot{S}b} + 9\dot{H}$.

Löst man Antimonsulfid in einer mässig concentrirten Lösung von Kalihydrat auf, so bleibt ein weisses Pulver ungelöst; dies ist das bekannte $\acute{K}\ddot{S}b^2 + 6\dot{H}$. Wird die Lösung durch Verdunstung concentrirt, so schiesst daraus ein farbloses Salz in langen Nadeln an, welches nicht zerfliesst, wiewohl es sich an der Luft oberflächlich zersetzt. Dies ist $= \acute{K}^3\overset{\prime\prime}{\ddot{S}b} + \dot{K}\overset{\cdot\cdot}{\dot{S}b} + 10\dot{H}$, also ein Doppelsalz von dem Sauerstoffsalz und dem Schwefelsalz. Kaltes Wasser zieht daraus das erstere aus und lässt das letztere zurück, aber kochendes Wasser löst es ohne Zersetzung auf. Dasselbe Salz wird auch bei der vorhin angeführten Bereitung des Kaliumsalzes gebildet, wenn kein Kalk zugesetzt wird.

Wird eine Auflösung von Antimonsulfid in Kalihydrat mit Wasser verdünnt und dann mit

Kalibicarbonat oder mit kohlensaurem Ammoniak vermischt, so fällt eine kermesfarbige Verbindung nieder, welche schwierig vollständig auszuwaschen ist. Sie enthält kein antimonsaures Kali, sondern sie scheint eine Verbindung von $\acute{K}^3\overset{'''}{Sb} + 7\overset{'''}{Sb}$ zu sein.

Natriumsalz. Das *Natriumsalz* schiesst bekanntlich in Krystallen an, welche in die hemiëdrische Abtheilung des regulären Systems gehören, worüber Rammelsberg einige Einzelheiten mitgetheilt hat. Es bedarf zu seiner Auflösung 2,9 Theile Wasser bei $+ 15^0$. Beim Erhitzen schmilzt es in seinem Krystallwasser, und lässt zuletzt eine grauweisse Masse zurück, die in der Luft ihr Wasser wieder aufnimmt und dabei zu Pulver zerfällt. Beim Abschluss der Luft verträgt es glühenden Fluss, und nach dem Erstarren ist es leberbraun und in Wasser wieder löslich. In Wasser aufgelöst und lange Zeit der Einwirkung der Luft ausgesetzt, zersetzt es sich allmälig, die Lösung enthält dann kohlensaures Natron und unterschwefligsaures Natron, während gewöhnliches Schwefelantimon, $\overset{'''}{Sb}$, niederfällt. 2 Atome von dem Salz verwandeln sich dabei in 1 Atom $\dot{N}a\ddot{C}$, 5 Atome $\dot{N}a\ddot{S}$, und 2 Atome $\overset{'''}{Sb}$. Es besteht im krystallisirten Zustande aus $\acute{N}a^3\overset{'''}{Sb} + 18\dot{H}$. Ein Doppelsalz mit antimonsaurem Natron konnte nicht hervorgebracht werden.

Ammoniumsalz. Das *Ammoniumsalz* wird erhalten, wenn man Antimonsulfid in Ammoniumsulfhydrat auflöst. Es konnte nicht in fester Form dargestellt werden, weder durch Verdunstung noch durch Fällung mit

Alkohol, indem es in beiden Fällen zersetzt wurde. Es bildet sich auch beim Auflösen von Antimonsulfid in kaustischem Ammoniak, wobei Antimonsäure ungelöst zurückbleibt.

Die Wirkung von feuchtem Ammoniakgas auf Antimonsulfid scheint nicht versucht worden zu sein.

Löst man Antimonsulfid in einer Lösung von Schwefelbarium bis zur völligen Sättigung und fällt diese Lösung mit Alkohol, so erhält man das *Bariumsalz* in sternförmig gruppirten Nadeln, die in der Luft nicht feucht werden, wiewohl sie von dem Sauerstoff und der Kohlensäure der Luft zersetzt werden. Es besteht aus $\acute{Ba}^5 \overset{\prime\prime\prime\prime\prime}{Sb} + 6\dot{H}$. Bariumsalz.

Das *Strontiumsalz* kann nicht krystallisirt erhalten werden. Alkohol fällt es als eine ölähnliche Flüssigkeit aus. Das Salz besteht aus $\acute{Sr}^3 \overset{\prime\prime\prime\prime\prime}{Sb}$. Strontiumsalz.

Das *Calciumsalz* wird durch Kochen von Schwefelcalcium mit Antimonsulfid erhalten und verhält sich dem vorhergehenden ähnlich. Calciumsalz.

Das *Magnesiumsalz*, bereitet aus Magnesiumsulfhydrat mit Antimonsulfid, ist ein gelbes, zerfliessliches, nicht krystallisirendes Salz, welches durch Alkohol, gleich dem Ammoniumsalz, zersetzt wird. Magnesiumsalz.

Die Metallsalze werden erhalten, wenn man eine Lösung von dem Metallsalz in eine Lösung von dem Natriumsalz tropft, aber so, dass kein Ueberschuss hinzukommt. Tropft man dagegen umgekehrt dies Natriumsalz in eine Lösung des Metallsalzes, so erhält man einen Niederschlag, Metallsalze.

welcher in den meisten Fällen aus 8 Atomen Metall, 8 Atomen Schwefel, 2 Atomen Antimon und 5 Atomen Sauerstoff besteht. Man hat alle Veranlassung zu vermuthen, dass er keine chemische Verbindung ist, sondern ein aus 8 Atomen Schwefelmetall und 1 Atom Antimonsäure gemischter Niederschlag, um so mehr, als das entsprechende Sulfarseniat beim Eintropfen in eine Lösung von einem von diesen Metallsalzen, 8 Atome Schwefelmetall abscheidet, während Arseniksäure in Verbindung aufgelöst bleibt.

Das *Mangansalz* löst sich im Anfange wieder auf, der Niederschlag wird dann permanent und rothbraun.

Das *Eisensalz* ist schwarz und zersetzt sich beim Zutritt der Luft, so dass das Auswaschen nicht erreicht wird. Aus Eisenoxydsalzen fällt mit dem Natriumsalz ein Gemisch von Antimonsulfid und Schwefel nieder, während schwefelsaures Natron gebildet wird.

Die *Salze von Nickel und Kobalt* sind ebenfalls schwarze Niederschläge.

Das *Zinksalz* fällt dunkelorange gefärbt nieder und löst sich anfangs in der Flüssigkeit wieder auf, wenn man sie erwärmt. Beim Auswaschen geht es leicht durch das Filtrum.

Fällt man eine Lösung von schwefelsaurem Zinkoxyd mit dem Natronsalz, so bekommt man einen eben so gefärbten Niederschlag, welcher aus $\acute{Z}n\,\overset{,,}{\acute{S}}b + \dot{Z}n$ besteht. Er löst sich vollkommen in kochender Salzsäure unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas. Beim Erhitzen in einem verschlossenen Gefäss sintert er zu einer roth-

grauen glänzenden Masse zusammen, gibt ein wenig schweflige Säure und sublimirten Schwefel.

Das *Cadmiumsalz* ist ein hell orangerother Niederschlag. Das *Zinnsalz* (mit Zinnchlorür) ist gelbbraun. Das *Wismuthsalz* dunkelbraun. Das *Uransalz* gelbbraun.

Das *Bleisalz*, $\acute{\mathrm{Pb}}^{5}\overset{\prime\prime\prime\prime\prime}{\mathrm{Sb}}$, ist ein dunkelbrauner Niederschlag, der sich beim Erhitzen unter Entwickelung von Schwefel in $\acute{\mathrm{Pb}}^{5}\overset{\prime\prime\prime}{\mathrm{Sb}}$ verwandelt, d. h. in künstlichen Boulangerit. Kali zieht daraus Antimonsulfid aus und lässt Schwefelblei zurück.

Das *Kupfersalz*, $\acute{\mathrm{Cu}}^{5}\overset{\prime\prime\prime\prime\prime}{\mathrm{Sb}}$, ist ein dunkelbrauner Niederschlag. Der Niederschlag mit dem Natronsalz in einer Lösung von Kupfervitriol ($8\acute{\mathrm{Cu}} + \ddot{\mathrm{S}}\mathrm{b}$) verwandelt sich, wenn man ihn in einem verschlossenen Gefäss so lange erhitzt, als noch Schwefel weggeht, in $\acute{\mathrm{Cu}}^{6}\overset{\prime\prime\prime}{\mathrm{Sb}}$, welches eine schwarzgraue metallisch glänzende Masse ist.

Quecksilbersalze. $\acute{\mathrm{Hg}}^{5}\overset{\prime\prime\prime\prime\prime}{\mathrm{Sb}}$ ist eine schwarze Masse, die auch erhalten wird, wenn man Quecksilberoxydulsalz im Ueberschuss anwendet.

$\acute{\mathrm{Hg}}^{5}\overset{\prime\prime\prime\prime\prime}{\mathrm{Sb}}$ ist ein dunkel orangefarbener Niederschlag, der beim Trocknen braun wird. Digerirt man ihn noch feucht mit Quecksilberchlorid, oder fällt man eine Lösung des Chlorids mit dem Natriumsalz, so bildet sich eine weisse Verbindung $= \acute{\mathrm{Hg}}^{5}\overset{\prime\prime\prime\prime\prime}{\mathrm{Sb}} + 3\,\mathrm{HgCl} + 3\dot{\mathrm{H}}\mathrm{g}$. Unter den Säuren wird sie nur von Königswasser angegriffen. Kali zieht daraus Antimonsäure aus, mit Zurücklassung von Schwefelquecksilber.

Das *Silbersalz*, $\acute{A}g^3\overset{''}{Sb}$, ist schwarzbraun und ganz unlöslich. Beim Glühen in einem verschlossenen Gefäss sublimirt sich Schwefel mit Zurücklassung von $\acute{A}g^3\overset{'''}{Sb}$. Kali zieht daraus unterantimoniges Sulfid aus mit Zurücklassung von Schwefelsilber.

Vermischt man die Auflösung des Natriumsalzes mit weinsaurem Kali-Antimonoxyd, so erhält man einen Niederschlag, der anfangs roth ist, und darauf pomeranzengelb wird. Er ist eine Verbindung, oder vielmehr ein Gemenge von 1 Atom $\overset{''}{Sb}$ und 1 Atom $\overset{'''}{Sb} + 2\ddot{Sb}$, oder Crocus antimonii.

Chemische Analysen. Bestimmung des Stickstoffgehalts in Verbindungen.

Die Idee, durch Erhitzen mit einem Alkalihydrat in stickstoffhaltigen Verbindungen den Stickstoff in Form von Ammoniak abzuscheiden und quantitativ zu bestimmen, von der im Jahresb. 1841 p. 159 und Note, so wie im Journal für practische Chemie 1841 p. 231 die Rede war, ist von Varrentrapp und Will*) vollständig in Ausführung gebracht worden. Aus ihrer verdienstvollen und ausführlichen Arbeit lässt sich folgern, dass diese Methode in Zukunft die hauptsächlichste und am allgemeinsten anwendbare zur Bestimmung des Stickstoffgehalts werden wird. Sie wenden ein Gemenge von 2 Theilen Natronhydrat und 1 Th. gebranntem Kalk an, die sehr genau mit Wasser angerührt, dann schnell eingetrocknet und geglüht werden. Es hat vor dem mit Kali zweierlei Vorzüge, indem es mehr Wasser enthält und nicht so schnell in der Luft feucht wird, wie der Kalikalk. Es ist leicht zu pulverisiren und mit

*) Ann. der Chemie und Pharmac. XXXIX, 257.

dem Körper zu vermischen, welcher analysirt werden soll, weil es beim Glühen nicht schmilzt. Damit wird nun der stickstoffhaltige Körper vermischt und in ein Verbrennungsrohr eingebracht, ganz so, wie bei gewöhnlichen Analysen mit Kupferoxyd. Die sich entwickelnden Gase leitet man durch ein Liebig'sches Rohr, welches Salzsäure enthält, von der das Ammoniakgas augenblicklich absorbirt wird. Nach Beendigung der Verbrennung, die man daran erkennt, dass die in dem Rohr geschwärzte Masse wieder weiss wird, bricht man die hintere Spitze des Verbrennungsrohrs ab, und leitet Luft durch dasselbe, um die letzten Spuren von Ammoniakgas daraus wegzunehmen. Bei sehr stickstoffhaltigen Körpern bildet sich zuweilen ausser dem Ammoniakgase so wenig Wasserstoffgas und Kohlenwasserstoffgas, dass die Absorption des ersten zu heftig wird, und die Salzsäure in das Verbrennungsrohr zurück tritt, so dass die Operation dadurch verunglückt. Um diesen Uebelstand zu vermeiden, wenden sie ein Liebig'sches Rohr an, dessen Seitenkugeln sehr gross sind und welches in der Mitte nur eine einzige, sehr kleine Kugel hat, wodurch also bezweckt wird, dass die Flüssigkeit zwischen beiden Seitenkugeln nicht sehr voluminös ist, Reicht auch dies noch nicht hin, so vermischt man die Stoffe, welche in das Rohr gebracht werden sollen, mit reinem Zucker, welcher bei der Verbrennung eine erforderliche Menge von Gas gibt, so dass das Ammoniakgas nicht allein kommt. Man wendet eine Salzsäure an, die 1,13 specif. Gewicht hat. Nach Beendigung der Operation wird sie in ein geeignetes Gefäss gegossen,

das Rohr zuerst mit ein wenig Wasser nachgespült und hierauf mit ein wenig Alkohol, der mit Aether vermischt ist, um die Haut von Brandöl wegzunehmen, die sich auf der Innenseite des Glases condensirt hat, und welche sie für das völlige Auswaschen hinderlich halten, worauf völlig ausgewaschen wird. Die auf diese Weise gesammelte, salmiakhaltige Flüssigkeit wird mit reinem Platinchlorid vermischt, bis dadurch nichts mehr gefällt wird und bis die Flüssigkeit von einem kleinen Ueberschuss von dem Chlorid gelblich geworden ist. Der Niederschlag ist häufig dunkler wie gewöhnlich von ein wenig Brandöl, welches keine Bedeutung hat. Das Gemisch wird im Wasserbade bis zur Trockne verdunstet, der Rückstand mit starkem Alkohol, welcher mit der Hälfte seines Gewichts Aether vermischt worden ist, übergossen, worin sich Platinchlorid und Brandöl auflösen, der Platinsalmiak auf einem gewogenen Filtrum mit Alkohol und Aether gewaschen, bis kein Platinchlorid oder freie Salzsäure mehr durchgeht, getrocknet, gewogen und zur völligen Controle, mit gehöriger Vorsicht durch Glühen zersetzt und das Platin gewogen, worauf man den Stickstoffgehalt aus beiden Wägungen berechnet, der dann von beiden übereinstimmen muss. 100 Theile Platinsalmiak enthalten 6,3945 Th. Stickstoff. Der geringe Stickstoffgehalt bewirkt, dass ein kleiner Fehler im Gewicht des Platinsalmiaks 16 Mal geringer wird, als in dem des Stickstoffgehalts. In Rücksicht auf die übrigen Einzelheiten verweise ich auf die ausführliche und sehr gut abgefasste Abhandlung. Nicht genug, dass sie die Einzelheiten der analytischen Methode aus-

arbeiteten, sie haben damit auch Analysen von mehreren Körpern angestellt, deren Stickstoffgehalt aus früheren Arbeiten bekannt war; zur Vergleichung will ich die Resultate hier aufstellen:

	Früher gefundener Stickstoffgehalt.				Neue Methode.
Harnstoff	46,73	Wöhler u. Liebig.	46,66	Prout.	46,76
Harnsäure	33,36	Liebig	34,60	Mitsch.	33,37
Taurin .	11,29	Demarçay	11,19	Dumas	11,27
Oxamid .	31,90	Dumas	31,80	Dumas	31,80
Caffeïn .	28,78	Liebig	28,52	Mulder	28,83
Asparagin	21,17	Liebig	—	—	21,27
Melamin .	66,67	Liebig	—	—	66,56
Hippursäure	7,82	Liebig	7,90	Mitsch.	7,82
Amygdalin	3,06	Wöhler u. Liebig.	—	—	3,12
Narcotin .	3,78	Liebig	3,44	Regnault	3,77
Piperin .	4,09	Liebig	4,94	Regnault	4,61
Brucin .	5,07	Liebig	7,09	Regnault	7,24
Senföl .	14,45	Dumas u. Pelouze.	—	—	14,12.

Einige von ihren Analysen werde ich weiter unten noch besonders anführen. Die Wissenschaft ist diesen jungen Chemikern für diese schöne Arbeit grossen Dank schuldig.

Leichte Methode, Wasser auf einen Gehalt an Kohlensäuregas zu prüfen.

Schrötter*) hat eine einfache und leicht ausführbare Methode angegeben, um Wasser auf einen Gehalt an Kohlensäuregas zu prüfen, die sich darauf gründet, dass man das Kohlensäuregas aus dem Wasser mit Chlorcalcium austreibt, wobei die Kohlensäure der Bicarbonate zurückbleibt. Man versieht ein an einem Ende zugeschmolzenes Barometerrohr von 40 Zoll Länge und 4 Linien innerem Durchmesser mit einer ge-

*) Ann. der Chem. und Pharm. XXXIX, 228.

nauen Skale, giesst Quecksilber in dasselbe mit der Sorgfalt, dass zwischen ihm und der Wand des Rohrs keine Luftblasen bleiben, aber so, dass für das Wasser, welches geprüft werden soll, Raum übrig bleibt, den man dann damit anfüllt, bis es über die eben geschliffene Oeffnung des Rohrs hervorsteht. Dann schiebt man eine kleine runde und geschliffene Glasplatte über diese Oeffnung, kehrt mit dieser das Glasrohr in Quecksilber um, und zieht die Glasplatte wieder darunter weg. Der luftleere Raum, welcher dabei oberhalb des Wassers gebildet wird, bewirkt, dass aus dem Wasser viel Kohlensäuregas austritt. Darauf lässt man geschmolzenes und in Stangen gegossenes Chlorcalcium hinzu, bei dessen Auflösung ein Brausen entsteht; man fährt mit dem Einbringen von Chlorcalcium fort, bis man bei einem neuen Stück nicht mehr die Austreibung von Kohlensäure bemerkt. Dann berechnet man das Volum des Gases nach der Temperatur und dem Druck, und vergleicht es mit dem primitiven Volum des Wassers, welches vorher an der Skale genau gemessen sein muss. Das Gas ist ein Gemisch von Kohlensäuregas und atmosphärischer Luft. Um deren relative Quantitäten zu bestimmen, bedient man sich derselben Prüfungsmethode, aber mit Kalihydrat, anstatt Chlorcalcium. Dabei erhält man den Luftgehalt allein. In Betreff des Näheren muss ich auf die Abhandlung verweisen.

Phosphorwasserstoff, als Reagens.

Böttger*) hat bemerkt, dass das nicht selbstentzündliche Phosphorwasserstoffgas (durch Kochen

*) Neue Beiträge zur Physik und Chemie. S. 118.

des Phosphors mit einer Lösung von Kali in Spiritus erhalten), als Reagens zur Abscheidung gewisser Metalle von andern angewandt werden kann. Dieses Gas, eingeleitet in Lösungen, fällt Tellur, Gold, Palladium, Silber und Quecksilber, aber es fällt nicht Platin, Iridium, Rhodium, Kupfer, Uran, Wismuth, Blei, Zinn, Cadmium, Zink, Nickel, Kobalt, Eisen und Mangan. Dieser Umstand kann für die Anwendung bei Analysen von Werth werden. Inzwischen muss man doch erst mit Sicherheit wissen, dass es mit einem dadurch fällbaren Metall nicht auch ein solches mit fällt, welches allein nicht gefällt wird.

Bestimmung des Jods.

Duflos *) hat eine neue Methode angegeben, Jod durch Ausfällung quantitativ zu bestimmen. Wir haben dazu allerdings schon eine vortreffliche Methode, durch Ausfällung mit einem Palladiumsalz. Aber das Palladium ist ein, wenigstens jetzt noch, wenig allgemein vorkommendes Metall. Duflos wendet statt dessen Kupfer an, aber da man weiss, dass das Kupfer nur ein Jodür gibt und dass deshalb der halbe Jodgehalt frei wird, so kann die Fällung mit Kupfer nicht als analytische Methode benutzt werden. Duflos hat nun gezeigt, dass es dazu angewendet werden kann, wenn man Kupfervitriol in einem mit schwefliger Säure gesättigten Wasser auflöst, und diese Lösung als Fällungsmittel anwendet. Dabei reducirt die schweflige Säure, unter Mitwirkung des frei werdenden Jods, das Kupferoxyd zu Kupferoxydul, es bildet sich Schwefelsäure, und der ganze Jodgehalt wird als Kupferjodür ausgefällt.

*) Ann. der Chemie und Pharmac. XXXIX, 253.

Reagens auf Salpetersäure.

Berthemot*) hat eine leichte Methode aufgefunden, die Gegenwart von Salpetersäure zu entdecken. Man giesst in ein Glas 3 bis 4 Grammen salpetersäurefreie, concentrirte Schwefelsäure, tropft dazu einige Tropfen von der Flüssigkeit, in welcher man einen Gehalt an Salpetersäure vermuthet, und vermischt sie, und bringt an dem befeuchteten Ende eines Glasstabs ein Stäubchen Brucin hinein, indem man die Säure damit umrührt. Die Flüssigkeit wird, wenn sie Salpetersäure enthält, dadurch augenblicklich roth, was nachher in Gelb übergeht. Wär keine Salpetersäure darin vorhanden, so löst sich das Brucin nicht auf, es bekommt selbst zwar einen Stich ins Rosenrothe, aber die Flüssigkeit bleibt farblos. Auf diese Weise kann $\frac{1}{10000}$ Salpetersäure in der eingetropften Flüssigkeit entdeckt werden.

Arsenikprobe.

Reinsch**) hat eine Arsenikprobe angegeben, welche einige Berücksichtigung zu verdienen scheint. Man vermischt die arsenikhaltige Flüssigkeit mit vieler Salzsäure, sticht einen blanken Kupferstreifen in dieselbe und erhitzt das Gemisch, jedoch nicht bis zum Kochen. Nach 8 bis 10 Minuten ist das Kupfer mit Arsenik überzogen und es sieht dann wie Eisen aus. Diese Reaction ist so empfindlich, dass eine Flüssigkeit, welche $\frac{1}{200000}$ Arsenik enthält, nach $\frac{1}{2}$ Stunde eine deutliche Reaction auf dem Kupfer bewirkt. Wird das Kupfer in der warmen Flüssigkeit eine Weile liegen gelassen, so fällt das Arsenik ab, und die Stückchen können beim Erhitzen durch den Ge-

*) Journ. de Pharmac. XXVII, 560.

**) Journ. für pract. Chemie, XXIV, 244.

rech erkannt werden. Ist der Arsenik-Ueberzug zu gering dazu, so wird das Kupferblech herausgezogen, während der Ueberzug noch darauf sitzt, und mit ein wenig Salpetersäure befeuchtet, in welcher sich das Arsenik auflöst; wenn das Kupfer blank geworden ist, spült man die Lösung davon ab, und stellt mit dieser die Marsh'sche Probe in einem sehr kleinen Apparate an.

Antimon schlägt sich auf diese Weise ebenfalls auf das Kupfer nieder, aber es gibt einen ins Violette ziehenden Ueberzug. Es gibt sich auch noch recht gut zu erkennen, wenn sein Gehalt nur $\frac{1}{200000}$ beträgt. Lässt man den Ueberzug abfallen, so unterscheidet er sich durch den mangelnden Knoblauchsgeruch beim Erhitzen vom Arsenik. Blei und Zinn werden nicht gefällt. Wismuth schlägt sich in deutlichen Krystallflittern nieder. Silber und Quecksilber werden nicht merkbar gefällt, wenn die Verdünnung grösser ist, als $\frac{1}{20000}$. Sie sind jedoch beide von Arsenik verschieden und verursachen keinen Irrthum.

Ich führte im letzten Jahresberichte, S. 150, eine von Bischoff angegebene Methode an, bei der Marsh'schen Arsenikprobe Arsenik von Antimon zu unterscheiden, nämlich durch die Löslichkeit des ersteren und durch die Unlöslichkeit des letzteren in unterchlorigsaurem Alkali mit einem geringen Ueberschuss an Alkali. Dieser Probe hat Marsh [1]) nun noch eine andere hinzugefügt, welche, wie er versichert, ganz zuverlässig sein soll. Sie besteht darin, dass er salpetersaures Silber mit ein wenig Ammoniak vermischt, einen

*) Journ. de Pharmac. XXVII, 631.

Tropfen davon auf eine Porcellanscheibe oder auf ein Glimmerblatt bringt, und den Tropfen über das brennende Gas hält, in einer Entfernung von ½ Zoll. Ist Arsenik vorhanden, so verbrennt er zu arseniger Säure, welche von dem Ammoniak aufgenommen wird und die gelbe Trübung hervorbringt, welche von arsenigsaurem Silberoxyd entsteht. Enthält das Gas Antimon, so entsteht ein weisser, ebenfalls geronnener Niederschlag. Ist keins von beiden darin, so soll das Silber reducirt werden.

Meillet*) hat folgende Methode angegeben: Um für die Arsenikprobe arsenikfreies Zink zu bekommen, verfährt man auf folgende Weise: Das im Handel vorkommende Zink wird geschmolzen und ganz heiss in ein Gefäss ausgegossen, welches eine hohe Schicht Wasser enthält. Das so vertheilte Zink wird getrocknet und lässt sich leicht in kleinere Theile zerstossen, die man schichtweise mit ¼ ihres Gewichts gröblich zerstossenem Salpeter in einen hessischen Tiegel füllt, indem man sowohl auf dessen Boden, als oben auf die letzte Zinkschicht etwas Salpeter legt. Dann wird der Tiegel zwischen Kohlen erhitzt, wo bald eine heftige Verbrennung erfolgt, nach deren Beendigung der Tiegel sogleich aus dem Feuer gezogen, die Schlacke entfernt und das Zink ausgezogen wird. Es ist nun ganz rein von allen den Stoffen, die sich dem Wasserstoffgase mittheilen können, und es kann mit völliger Sicherheit angewandt werden. Meillet stellt die Marsh'sche Probe auf die Weise an, dass er das

---

*) Journ. de Pharmac. XXVII, 625.

Wasserstoffgas mittelst eines Rohrs in starke, reine Salpetersäure leitet, die man in ein enges und langes Proberohr gegossen hat, und so, dass das Gas bis auf dessen Boden geführt wird. Wenn das Gas durch die hohe Säule von Salpetersäure aufsteigt, so löst diese den ganzen Metallgehalt auf, welchen das Gas mitführt. Es würde allerdings besser sein, die Salpetersäure in ein kleines Liebig'sches Rohr zu bringen, und durch dieses das Wasserstoffgas streichen zu lassen. Die Säure wird nachher ausgegossen und in einer Porcellanschale im Wasserbade bis zur Trockne verdunstet, wobei arsenige Säure oder Antimonoxyd zurückbleiben und dann erkannt werden können.

Ueber die ungleichen Anwendungsarten der Marsh'schen Arsenikprobe und über verschiedene darüber der französischen Academie der Wissenschaften eingereichten Abhandlungen hat Regnault *) in seinem und einiger Mit-Committirter Namen einen sehr lehrreichen Bericht abgegeben, welcher ausserdem Prüfungs-Versuche über den Werth der Angaben umfasst. Die allgemeinen Resultate dieser Untersuchung sind folgende:

1. Die Marsh'sche Probe entdeckt mit Leichtigkeit einen Milliontheil Arsenik in der Flüssigkeit, welche untersucht wird, und die Flecken auf kaltem Porcellan, welches gegen die Gasflamme gehalten wird, fangen schon an sich zu zeigen, wenn die Flüssigkeit nur den zweimillionsten Theil enthält. Aber dessen ungeachtet ist es immer vortheilhaft, die Flüssigkeit, welche geprüft werden soll, zu verdunsten, denn je weniger sie ver-

*) Ann. de Ch. et de Phys. II, 159.

dünnt ist, desto deutlicher und stärker wird die Reaction.

2. Es ist von der grössten Wichtigkeit, das Gas durch ein Rohr zu leiten, welches mit Baumwolle oder Asbest gefüllt ist, um in diesen die feinen Tropfen zurückzuhalten, welche dem Gase mitfolgen, und welche leicht irre führen können, wenn sie sich aus der Flamme auf das Porcellan setzen.

Lassaigne's Methode, das Gas durch eine Lösung von Silberoxyd-Ammoniak zu leiten (Jahresb. 1842, S. 154) ist anwendbar. Aber man muss nicht alles, was darin gefällt wird, für arsenikhaltig ansehen, denn das blosse Wasserstoffgas bewirkt beim Zutritt von Sonnenlicht eine Reduction des Silbers. Man kann auch Chlorwasser oder ein unterchlorigsaures Salz mit alkalischer Basis anwenden.

4. Die beste Abscheidungsmethode des Arseniks besteht darin, dass man einige Zoll von dem Rohr, durch welches das, mittelst Asbest oder Baumwolle filtrirte Gas geleitet wird, zwischen Kohlen glühend erhält. Das Arsenik trennt sich dann von dem Wasserstoff und setzt sich im Innern des Rohrs nahe vor der erhitzten Stelle ab.

Man muss die Flüssigkeit nicht zu sehr verdünnt anwenden, sondern sie vielmehr vorher durch Verdunstung concentriren, so dass man sie, nachdem durch eingegossene Schwefelsäure so viel Wasserstoffgas entwickelt worden ist, als zur Austreibung der Luft aus der Entwickelungsflasche erfordert wird, auf ein Mal ganz hinzugiessen kann.

Das Rohr, durch welches das Gas aus der Flasche geführt wird, muss an dem durch den

Kork gesteckten Ende schief abgesprengt sein, wodurch die Flüssigkeit, welche während der Lösung in das Rohr spritzt, Gelegenheit bekommt, von der längeren Spitze wieder zurückzutröpfeln. Es ist auch gut, wenn dieses Rohr an einer Stelle zu einer Kugel ausgeblasen worden ist, wodurch man verhindert, dass dünne Schichten von aufgespritzter Flüssigkeit unaufhörlich durch das Rohr getrieben werden.

Als Kennzeichen des Arseniks werden angeführt: dass es sich sublimiren lässt; dass es, in einem an beiden Enden offenen und in einem Winkel von einigen Graden in die Flamme einer Spirituslampe gehaltenen Rohr erhitzt, sich oxydirt und ein weisses Sublimat von arseniger Säure gibt; dass es, in ein wenig Königswasser gelöst und die Lösung zur Trockne verdunstet, sich wieder in Wasser löst; dass diese Lösung, mit einigen Tropfen von einer Lösung des neutralen salpetersauren Silberoxyds vermischt, einen ziegelrothen Niederschlag von arseniksaurem Silberoxyd gibt, und dass die so erhaltene Arseniksäure in einer kleinen Proberöhre mit schwarzem Fluss wieder zu metallischem, sublimirten Arsenik reducirt werden kann.

Ich bemerke dabei als eine Sonderbarkeit, dass der ausgezeichnetste von den Characteren des Arseniks, der für sich alle anderen überflüssig macht, nämlich der Geruch, welchen dieses Metall, auf diese Weise befreit von organischen Einmischungen, beim Erhitzen gibt, gar nicht angeführt wird. Dies ist jedoch so wesentlich, dass wenn auch alle anderen Eigenschaften mit denen des Arseniks übereinstimmen, aber der Geruch

beim Erhitzen bis zur Verflüchtigung mangeln würde, man das Untersuchte nicht für Arsenik würde erklären können.

5. Man trifft im Handel häufig Zink und Schwefelsäure an, die beide frei von Arsenik sind, besonders wenn man sich nur destillirter Schwefelsäure bedient. Aber auch dann, wenn man arsenikfreie Materialien für die Versuche zu haben glaubt, erfordert es doch die Gewissenhaftigkeit, dass man, sobald die Arsenikprobe beendigt ist, sie sogleich wiederholt ohne fremden Zusatz, mit demselben Zink und mit derselben Schwefelsäure, welche vorher angewendet wurden, um sich zu überzeugen, dass man mit diesen nicht dasselbe Resultat erhält, wie mit der auf einen Arsenikgehalt verdächtigen Flüssigkeit.

6. Danger und Flandin haben vorgeschlagen, die organische Masse, welche auf einen Arsenikgehalt geprüft werden soll, mit concentrirter Schwefelsäure zu behandeln, bis sie dadurch verkohlt worden ist. Diese Methode ist zu empfehlen, und sie erfordert nur eine kleine Menge von Reagentien. Man trocknet die Masse, übergiesst sie dann mit $\frac{1}{3}$ oder höchstens $\frac{1}{4}$ ihres Gewichts concentrirter Schwefelsäure und erhitzt sie zusammen, wobei die Säure die organischen Stoffe zu einem Brei auflöst, den man zu erhitzen fortfährt, bis alles das Ansehen von trockner Kohle erhalten hat. Diese behandelt man dann mit Salpetersäure oder noch besser mit Königswasser, worin sich das Arsenik auflöst, dessen Lösung man mit reinem Wasser gut auswäscht, dann durch Verdunsten concentrirt und als Probeflüssigkeit anwendet, indem man nämlich mit ihr in Vermi-

schung mit Schwefelsäure Wasserstoffgas in dem Apparate entwickelt. Sie bemerken jedoch dabei, dass wenn die organische Masse Kochsalz enthält, ein wenig Arsenikchlorür während der Verkohlung entwickelt werden kann. Sie haben daher versucht, die Verkohlung mit Schwefelsäure in einer Retorte mit Vorlage vorzunehmen, und die dabei übergegangene Säure gab bei ihrer Behandlung in dem Marsh'schen Apparate Spuren von Arsenik, wiewohl sehr geringe. Aber die in der Retorte verkohlte Masse, welche von 100 Grammen Fleisch und 2 Milligrammen Arsenik erhalten worden war, gab sehr reichlich Arsenik.

7. Die Commission hat in Fleisch und in Knochen vergebens Arsenik gesucht; die Angabe, dass es darin enthalten sei, möchte also wohl ungegründet sein.

Fordos*) und Gélis haben gegen die von Danger und Flandin angewandte Verkohlungsmethode bemerkt, dass die Kohle dabei viel schweflige Säure absorbire, und diese hartnäckig zurückhalte. Komme aber zu der Flüssigkeit in der Marsh'schen Probe schweflige Säure, so bilde sich Schwefelwasserstoff, und man erhalte bei jeder Methode, die man zur Abscheidung des Arseniks anwenden mag, Schwefelarsenik. Dadurch verwickele sich das Resultat in Zweideutigkeiten, die bei einem weniger Geübten Unsicherheit in dem Urtheil veranlassen. Dasselbe soll auch stattfinden, wenn man völlig reines Zink bei der Probe anwendet, welches von der Säure schwie-

*) Journ. de Pharmac. XXVII, 730.

rig gelöst wird, und welches, wenn man aus diesem Grunde concentrirtere Säure zumischt, diese leicht zu schwefliger Säure reducirt, die dann ebenfalls Schwefelwasserstoff hervorbringt. Diese Einwürfe mögen ihren Grund haben; wenn aber die Kohle mit Königswasser ausgezogen wird, so muss alle die schweflige Säure, welche sich der Flüssigkeit mittheilt, in Schwefelsäure verwandelt werden. Aus jenen Gründen empfehlen sie ihre Methode, welche darin besteht, dass sie die verdächtige Substanz mit einem Gemisch von Kali, Salpeter und Kochsalz glühen, den Rückstand in Wasser auflösen, die Lösung mit Schwefelsäure oder Salzsäure übersättigen und dann damit die Marsh'sche Probe anstellen.

Ueber die verschiedenen, die Arsenikprobe betreffenden Verhandlungen, welche sowohl in der französischen Academie der Wissenschaften, als auch in der Academie de Médécine vorgekommen sind, haben Danger und Flandin einen ausführlichen Bericht herausgegeben *).

Apparate. Brunner's Aspirator.

Abendroth **) hat an den Brunner'schen Aspirator Jahresb. 1838, S. 195) einige Veränderungen angebracht, welche sehr gut zu sein scheinen; man gewinnt dadurch, 1) dass beide Behälter durch dasselbe Rohr saugen, welches beim Umdrehen seine Verbindung mit dem mit Luft gefüllten mit dem wechselt, welcher dann saugend wird, wobei

*) De l'arsénic, suivi d'une instruction, propre à servir de guide aux experts dans le cas d'empoissonnement etc. par Mrs. Danger et Flandin. Paris 1841.

**) Poggend. Ann. LIII, 617.

auf gleiche Weise das Rohr, welches die Luft herauslässt, die Gemeinschaft mit dem einen Behälter gegen die mit dem andern wechselt, und 2) dass das Saugen stets mit gleicher Kraft geschieht, was durch Anwendung des Princips für die Mariotti'sche Flasche erreicht wird. Da dies aber nicht ohne Zeichnung dargestellt werden kann, so muss ich auf die Abhandlung verweisen. Dieses Instrument, dessen Gebrauch erst vor wenig Jahren eingeführt wurde, hat eine so allgemeine Anwendbarkeit gefunden, dass es in keinem Laboratorium fehlen darf, und jede Verbesserung in seiner Construction dem practischen Chemiker willkommen ist.

Sauerstoffgas-Reservoir.

Deville *) hat ein Reservoir für Sauerstoffgas beschrieben, das sehr bequem ist. Es besteht aus einer grösseren Flasche, die mit 3 Tubulaturen versehen ist. Durch die mittlere geht ein Rohr bis auf den Boden, und an diesem Rohr ist ein mit einem Hahn versehener Trichter befestigt, um durch diesen die Flasche allmälig mit Wasser füllen und mit diesem das Gas austreiben zu können. Durch die zweite Tubulatur geht ein Rohr, welches ebenfalls mit einem Hahn versehen ist, um das Gas aus der Flasche heraus zu lassen, und von welchem es durch ein anderes Rohr, welches mit Chlorcalcium oder mit wasserfreier Phosphorsäure oder mit in concentrirte Schwefelsäure getauchten Bimsteinstücken gefüllt ist, getrocknet dahin geleitet wird, wo es angewandt werden soll. Ungefähr derselben Einrichtung hat man sich schon

*) Ann. de Ch. et de Phys. I, 39.

vorher bedient, aber das, was an diesem Apparate das Bemerkenswerthe und Sinnreiche ausmacht, besteht in der Art, wie der Apparat durch die dritte Tubulatur mit Gas gefüllt wird, was auf eine höchst einfache und bequeme Weise geschieht, ohne dass man etwas zu verrücken oder zu drehen nöthig hat. Es gehen nämlich durch einen guten Kork zwei Glasröhren bis auf den Boden der Flasche; durch die eine wird das Gas in die Flasche geleitet, während das Wasser, womit die Flasche vorher gefüllt worden sein muss, durch die andere herausgedrängt wird. Beide sind vor dem Kork gebogen. Die, wodurch das Gas eingeleitet wird, ist höher und in einen rechten Winkel gebogen. An das Ende derselben wird eine kleine Retorte, welche chlorsaures Kali enthält, mit einem Kautschuckrohr angebunden. Die, wodurch das Wasser herausgedrängt wird, ist ein wenig über dem Kork gebogen, und hat in horizontaler Richtung eine so abgepasste Länge, dass man unter die Oeffnung derselben neben dem Apparat eine Flasche oder ein anderes Gefäss zur Aufnahme des herausdringenden Wassers stellen kann. Am Ende des horizontalen Theils ist sie ein wenig nach unten gebogen, so dass der Wasserstrahl gerade niederfällt, aber die Oeffnung dieses herabgebogenen Endes steht ein wenig höher, als der obere Theil der Flasche, so dass die Röhre niemals wie ein Heber wirken kann. Bei dieser Einrichtung kann mithin das Reservoir während des fortdauernden Verbrauchs von Sauerstoffgas nachgefüllt werden, oder das Sauerstoffgas kann, wenn es nöthig wird, unaufhörlich bereitet werden, während der Versuch fortdauert.

De la Lande*) hat einen Apparat beschrieben, um wasserfreie Phosphorsäure darzustellen, mit welchem dieses Praeparat, welches in den letzteren Zeiten wegen seines grossen Absorptions-Vermögens für Wasser so vielfach angewandt und noch kürzlich von Boussingault als das sicherste Austrocknungsmittel für Gase empfohlen worden ist, billiger als durch Salpetersäure bereitet werden kann. Der Apparat ist im Ganzen nichts anderes, als eine Modification von dem von Marchand (Jahresb. 1841, S. 56) aber er hat den Vortheil, dass die Verbrennung in Atm. Luft geschieht, und dass diese beliebig lange fortgesetzt werden kann. Er besteht aus einem grossen, aufrecht stehenden Glaskolben, der an den entgegengesetzten Seiten tubulirt ist. Durch den einen Tubulus geht die Luft hinein und durch den anderen wieder heraus. In der Oeffnung des Halses des Kolbens sitzt ein Kork, durch welchen, ganz so wie bei Marchand's Glocke, ein etwas weites Rohr geht, aber von Porcellan, unter dessen unteres Ende in einiger Entfernung eine kleine Porcellanschale aufgehängt wird, in die man den Phosphor legt.

Apparat zur Bereitung von wasserfreier Phosphorsäure.

Die Luft, welche durch den einen Tubulus eingeleitet wird, gelangt durch ein langes, mit Chlorcalcium gefülltes Rohr hinein, und die, welche wieder herausgeführt wird, geht zunächst in eine trockne tubulirte Flasche, um darin ein wenig Rauch von Phosphorsäure abzusetzen. Diese Flasche ist zugleich ein Aspirator auf die Weise, dass man um ihre eine Oeffnung ein Rohr von

*) Ann. de Ch. et de Phys. I, p. 117.

Eisenblech mit Thon gekittet hat, welches aussen mit einer kleinen Vorrichtung umgeben wird, worin ein gelindes Kohlenfeuer gemacht werden kann, wodurch der in dem Blechrohr aufsteigende Luftstrom die Aussaugung der Luft aus dem Apparate veranlasst. Der Phosphor wird in angemessen grossen Stücken durch das Porcellanrohr eingeworfen, und das erste Mal mit einem erhitzten Glasstabe angezündet, welchen man in dem Rohr so niederschiebt, dass er den Phosphor berührt, worauf man ihn wieder herauszieht und das Rohr mit einem Kork verschliesst. Sobald das erste Stück verbrannt ist, wird ein neues Stück eingeworfen, und damit beliebig fortgefahren.

Es ist klar, dass man einen solchen Apparat mit Leichtigkeit aus einem Glaskolben machen kann, der nur einen Tubulus hat, den man zur Einleitung des Gases benutzt. Das Rohr, durch welches das Gas ausgesogen wird, geht dann neben dem Porcellanrohr durch den Kork in der Oeffnung des Halses von dem Kolben, was den Vortheil hat, dass es immer nach oben hin saugt, wo die Luft ihren Gehalt an Sauerstoffgas verloren hat. Anstatt der Aspiration durch Feuerung kann man, wie es mir scheint, einen Brunner'schen Aspirator mit gleichem Vortheil anwenden, und befürchtet man dabei, dass Wassergas zurückgeht, so kann man ein Chlorcalciumrohr zwischen der Flasche und dem Aspirator anbringen.

Die Phosphorsäure setzt sich auf den Boden des Kolbens und fällt da zu einem weissen lockeren Pulver zusammen, welches mit Leichtigkeit aus dem Kolben in die Flasche fällt, worin es aufbewahrt werden soll.

Schrötter *) hat einen Apparat beschrieben, vermittelst dessen man Schwefelkohlenstoff in grossen Quantitäten darstellen kann. Er ist sehr einfach, aber schwierig dicht zu erhalten. Seine Beschreibung kann jedoch nicht ohne Zeichnung verstanden werden.

Apparat für Schwefelkohlenstoff.

*) Ann. der Chem. und Pharmac. XXXIX, 297.

Mineralogie.

Die Mineralogie ist mit einer Arbeit bereichert worden, für diejenigen von ungewöhnlich hohem Werth, welche glauben, dass die Lehre von der chemischen Zusammensetzung der Mineralien zur Mineralogie gehöre; diese Arbeit ist Rammelsberg's *Handwörterbuch des chemischen Theils der Mineralogie* *).

Sie enthält die Mineralien in alphabetischer Ordnung und gibt alle davon bekannt gewordenen Analysen an, begleitet von einer gründlichen Kritik über die dabei befolgte analytische Methode, häufig mit Umrechnung und erforderlicher Correction der daraus abgeleiteten Resultate, und erfüllt die beiden Anforderungen, welche meist so schwierig zu vereinigen sind, nämlich Vollständigkeit und dennoch nicht ermüdende Weitläuftigkeit. Die Einleitung enthält eine kurze, aber klare und geordnete Darstellung der chemischen Constitution der Mineralien, und der Art, sie nach den Resultaten der Analyse zu beurtheilen.

Selten ist eine Arbeit mehr ein Bedürfniss gewesen und hat diesem so vollkommen entsprochen, wie die in Rede stehende. Dem verdienstvollen

*) Berlin, 1841. bei Lüderitz. 8. 2 Theile.

Verfasser ist man für dieses eben so nützliche als mühevolle Unternehmen den grössten Dank schuldig. Dieses Werk wird schwerlich in der Bibliothek eines wissenschaftlichen Mineralogen entbehrt werden können.

Gesetz für die Symmetrie bei Krystallen.

De la Fosse *) hat die Ursache der mangelnden Symmetrie bei Krystallen zu erforschen gesucht, um dabei zu zeigen, dass das Gesetz für die Symmetrie keine Ausnahme gestattet, und dass der scheinbare Mangel der Symmetrie verschwindet, wenn man sich eine genauere Vorstellung von dem innern Baue der Krystalle zu machen versucht.

Er hat als Beispiele seiner Jdee drei Mineralien gewählt, deren Krystalle dem regulären System angehören, nämlich Flussspath, Boracit und Schwefelkies. Bekanntlich kann der Würfel aus mehreren ungleich geformten Grundtheilen entstehen: aus dem Würfel, dem regulären Tetraëder, und dem geraden rechtwinkligen Prisma.

Der Flussspath ist niemals unsymmetrisch, wie es der Fall sein muss bei einem Würfel, der aus cubischen Molekulen entstanden ist.

Der Boracit hat vier unsymmetrische Ecken. Dies muss bei einem Würfel stattfinden, der aus tetraëdrischen Molekulen construirt ist. Alles andere muss darin völlig symmetrisch sein, wie es auch der Fall ist.

Am Schwefelkies sind dagegen die Seiten und Ecken symmetrisch, aber nicht immer die Kanten. Bei einem Würfel, der aus geraden rechtwinkligen Prismen gebildet ist, sind sie auch die

*) L'Institut Nr. 370, p. 29.

einzigen Theile, welche unsymmetrisch werden können.

Ich gebe hier die Grundidee nach einem von Beudant der französischen Academie der Wissenschaften eingereichten Bericht über diese Arbeit. Vermuthlich wird dieselbe künftig ausführlich herausgegeben werden.

Neue Mineralien. Plakodin. Breithaupt*) hat unter dem Namen *Plakodin* (von πλαχωδης, tafelförmig) ein neues Arseniknickel beschrieben, welches mit kohlensaurem Eisenoxydul und Nickelglanz in der Grube Jungfer bei Müssen vorkommt. Er bildet kleine tafelförmige Krystalle von broncegelber Farbe, ungefähr der des Magnetkieses ähnlich, gibt einen schwarzen Strich, ist spröde, etwas härter als Apatit. Hat 7,988 bis 8,062 specif. Gewicht. Soll ein Subarsenietum von Nickel sein.

Bromsilber. Berthier**) hat Bromsilber in ganz reinem Zustande im Mineralreiche gefunden. Im Distrikt Plateros in Mexico wird ein Silberbergwerk hauptsächlich auf Chlorsilber betrieben. Das Chlorsilbererz wird daselbst *Platu azul* (Blau-Silber) genannt, und darunter finden sich Körner und kleine Krystalle, welche *Plata verde* (Grün-Silber) genannt werden; diese Körner und Krystalle, welche nur aussen grün, im Innern aber schön gelb sind, sind nach Berthier's Analyse reines Bromsilber. Die Grube, aus der das von ihm untersuchte Erz herrührte, führt den Namen *San Onofre.* In dem Erz ist es mit Chlorsilber, kohlensaurem Bleioxyd, Eisenoxyd und ein wenig thon-

*) Poggend. Ann. LIII, 631.
**) Ann. de Ch. et de Phys. II, 417.

haltigem Quarz gemengt. Die grüne Farbe hat das Bromsilber nur an der Oberfläche, das Pulver wird gelb, es färbt sich aber im Lichte oberflächlich grün. Berthier hat nachher Spuren von Bromsilber in einem chlorsilberhaltigen Silbererz von Huëlgoat in Frankreich gefunden.

Hermann *) hat ein neues Mineral vom Ural beschrieben, welches in grösseren Stücken von gediegenem Platin Höhlungen ausfüllt, und sich reichlich in den eisenhaltigeren, dunkleren Arten des Platinsandes findet. Man erhält es nach der Lösung des Platinerzes als Rückstand, vermischt mit Titaneisen, Osmium-Iridium, Hyacinthen, Chromeisen, u. s. w., von denen es durch Waschen leicht geschieden werden kann, weil es feinblättrig ist, und sich deshalb von den schwereren und körnigen Theilen mit Wasser abspülen lässt. Irit.

Es ist ein feinschuppiges, schwarzes, abfärbendes Mineral, welches, wenn die Flittern etwas grösser sind, zugleich stark glänzend ist. Es wird vom Magnet gezogen, hat 6,506 specif. Gewicht, ist unlöslich in Säuren, auch in Salpetersäure, gibt Wasser, wenn man es in Wasserstoffgas erhitzt, und Osmiumoxyd, wenn man es mit Salpeter schmilzt. Es wurde dadurch analysirt, dass es, mit Chlorkalium vermischt, in Chlorgas erhitzt wurde. Alkohol löste dann aus der Masse Eisenchlorid und Chromchlorid, mit Zurücklassung von Iridium und Osmium, verbunden mit Chlor und Chlorkalium. Das Osmium wurde

*) Journ. für pract. Chemie, XXII, 246.

durch Glühen mit Salpeter in einem Destillationsgefäss abgeschieden.

Hermann berechnet die Formel zu $\dot{\mathrm{Os}}\dddot{\bar{\mathrm{Ir}}}^3 + \dot{\mathrm{Fe}}^4\ddot{\bar{\mathrm{Cr}}}^3$. Diese Formel ist unchemisch. Es ist klar, dass 1 Atom von dem Eisenoxydul mit den Oxyden von Iridium und Osmium verbunden gewesen sein muss. Mehr mit chemischen Principien übereinstimmend würde folgende Formel sein: $\dot{\bar{\mathrm{Ir}}}\dddot{\bar{\mathrm{Ir}}}^3 + \dot{\mathrm{Fe}}\ddot{\mathrm{Os}} + 3\dot{\mathrm{Fe}}\ddot{\bar{\mathrm{Cr}}}$, oder mit $\frac{1}{25}$ weniger Sauerstoff, als nach **Hermann**'s Formel. **Hermann** gibt die procentische Zusammensetzung an zu:

	Gefunden.	Berechnet nach H. Formel.
Iridiumsesquioxydul	62,86	62,85
Osmiumoxydul .	10,30	10,18
Eisenoxydul . .	12,50	13,31
Chromoxydul . .	13,70	13,66.
	99,36	100,00.

Roméin. **Dufrénoy** *) hat ein neues Mineral beschrieben welches in den Braunsteingruben bei St. Marcel in Piemont vorkömmt. Es bildet Gangtrümmer und wird von Braunstein, Manganepidot und Greenowit (Jahresb. 1642, S. 180) begleitet. Es besteht aus fast mikroscopischen Krystallen, die eine honiggelbe Farbe oder selbst hyacinthähnliche Farbe besitzen. Die Krystalle scheinen, so weit man urtheilen kann, Quadratoctaëder zu sein, die sich den regulären Octaëdern nähern. Die Analyse gab:

*) L'Institut, Nr. 491, p. 294.

	von 0,468 Grammen.	von 0,475 Grammen.
Antimonige Säure	0,3705	0,3695
Eisenoxydul . .	0,0056	0,0067
Manganoxydul .	0,0101	0,0124
Kalk	0,0779	9,0769
Kieselerde . .	0,0030	0,0046.
	0,4671	0,4701

Dies stimmt vollkommen mit der Formel $\left.\begin{matrix}\dot{C}a^4\\ \dot{M}n^4\\ \dot{F}e^4\end{matrix}\right\}\overset{\cdots}{S}b^3$, oder mit $\dot{C}a^4\overset{\cdots}{S}b^3$, worin eine geringe Menge Kalk durch Manganoxydul und Eisenoxydul ersetzt ist. Er fügt hinzu: ich weiss wohl, dass man die antimonige Säure als antimonsaures Antimonoxyd betrachtet; aber hier stimmt die Formel vollkommen mit der Analyse überein. Er hat das Mineral zu Ehren Romé de L'Isle's *Roméin* genannt.

Apjohn*) hat ein Mineral von Kilbricken, Clark County in England, analysirt. Es kommt in graublauen metallischen Massen vor, hat einen Bruch, der zwischen dicht, erdig und blättrig steht. Specif. Gew. = 6, 407. Härte zwischen Schwefelantimon und Bleiglanz. Von Salzsäure wird es in der Wärme schwierig und unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff aufgelöst. Wurde zusammengesetzt gefunden aus: Kilbrickenit.

Blei . .	68,87
Eisen .	0,38
Antimon	14,39
Schwefel	16,36.

Dies gibt die Formel $\acute{P}b\overset{\cdots}{S}b + 5\acute{P}b$. Es ist

*) L'Institut Nr. 379, p. 111.

also den, im Jahresb. 1841, S. 220, angeführten 6 Verbindungen des unterantimonigen Sulfids hinzuzuzählen. Er nennt es *Kilbriekenit.*

Ledererit. Shepard *) hat ein Mineral von Philipstown, Putnam County, New-York, beschrieben, welches schon länger bekannt war und für Sphen gehalten wurde. Seitdem ist es in grösserer Menge bei Grenville in Canada gefunden und von Shepard genauer mineralogisch untersucht worden, welcher vermuthet, dass es neu sei, daher er den Namen *Ledererit* vorschlägt.

Es ist inzwischen dem braunen Sphen so ähnlich, auch in dem Verhalten vor dem Löthrohre, dass der provisorische Name wahrscheinlich wieder zurückgenommen werden muss.

Anthosiderit. Ein neues Mineral von Antonio Pereiro, Minas Geraes in Brasilien, ist von Hausmann **) beschrieben und von Wöhler analysirt worden. Sie nennen es *Anthosiderit.* Es kommt mit Magneteisen gemengt vor, hat eine feinfaserige, blumenähnlich divergirende Structur. Es hat eine grauliche, ocherbraune Farbe, schwachen und zugleich etwas schillernden Seideglanz, ist in höchst dünnen Splittern durchscheinend. Specif. Gewicht ungefähr = 3,0. Ritzt Adular, wird von Quarz geritzt. Ist sehr zähe. Schmilzt vor dem Löthrohre sehr schwierig zu einer schwarzen, metallisch glänzenden Schlacke. In Borax und Phosphorsalz scheint es sich nicht zu lösen, auch nicht in Pulverform, aber das Glas bekommt eine Eisenfarbe. Es besteht aus $\ddot{F}e\ddot{S}i^3 + \dot{H}$.

*) Silliman's Amer. Journ. of Science and Arts, XXXIX, 357.

**) Journ. für pract. Chemie, XXII, 412.

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kieselsäure	60,08	3	61,36
Eisenoxyd	34,99	1	34,66
Wasser .	3,59	1	3,98
	98,66		100,00

Wöhler hält es für wahrscheinlich, dass dasselbe Mineral in denjenigen Eisenoxydhydraten eingemengt vorkömmt, welche bei der Behandlung mit Salzsäure nach der Auflösung des Eisenoxyds eine Portion gelatinirter Kieselerde zurücklassen.

Anderson hat in Svanberg's Laboratorium ein aus Italien mir zugesandtes krystallisirtes Mineral analysirt, welches den Zeolithen angehört und *Caporcianit* genannt worden ist. Es besteht aus: Caporcianit.

		Sauerstoffgehalt	
Kieselsäure	52,8	= 23,43	
Thonerde	21,7	10,15	10,18
Eisenoxyd	0,1	0,03	
Kalkerde	11,3	3,23	3,65
Talkerde	0,4	0,15	
Kali . .	1,1	0,22	
Natron . .	0,2	0,05	
Wasser .	13,1		11,64.
	100,7.		

Dies gibt die Formel $\left.\begin{matrix} C \\ K \\ N \end{matrix}\right\} S^2 + 3AS^2 + 3Aq.$

Er hat also denselben Sättigungsgrad, wie Leucin, Analcim, Chabasit u. s. w., von denen er sich hauptsächlich durch den Wassergehalt unterscheidet, welcher nur halb so gross ist wie in der Formel des Chabasits, und 1½ Mal so gross, wie in der des Analcims. Das Mineral bildet eine ins Grauröthliche sich ziehende, krummstrahlige Masse. Es ist von Savi in Caporciano entdeckt wor-

nicht vor dem Löthrohr und wird sowohl von Phosphorsalz als auch von Boraxglas schwierig aufgelöst. Mit wenig Soda gibt es ein klares Glas, mit mehr eine schwierig schmelzbare Schlacke. Wird mit Kobaltlösung blau. Besteht aus 47,44 Kieselsäure und 52,54 Thonerde ohne Wasser $= AS$. Es hat den Namen *Xenolith* von ξένος, fremd, erhalten, weil es zugleich mit den Blöcken von einem andern Ort herstammt, als wo es sich jetzt findet. Von diesem Granit glaubt man, dass er von Sordawala in der Gegend von Wiborg herstamme.

Bekannt gewesene Mineralien. Nicht oxydirte. Asche des Diamants.

Petzholdt*) hat die sogenannte Asche von den Diamanten mikroscopisch untersucht, welche Erdmann und Marchand bei ihren Versuchen zur Bestimmung des Atomgewichts von Kohlenstoff, S. 73, verbrannten. Er hat gefunden, dass sie aus feinen, theils gelben, theils braunen und schwarzen Schuppen besteht, in denen das Mikroscop ein Netzwerk mit sechsseitigen Maschen entdeckt, ähnlich dem, welches man bei den in Kiesel verwandelten Pflanzenstoffen sieht, was mit der Idee übereinstimmt, dass der Diamant ursprünglich von Pflanzen herstamme. Er erwähnt einen bräunlichen Diamant im Mineraliencabinet zu Dresden, an dem ein solches Netzwerk mit dem Mikroscop entdeckt werden kann. Diese Schuppen bestanden im Uebrigen aus Kieselerde, verunreinigt durch ein wenig Eisenoxyd. Die dunkele Farbe leitet er von in der Kieselerde eingeschlossener und deshalb unverbrannter Kohle her.

---

*) Journ. für pract. Chemie, XXIII, 475.

Avdeëff*) hat viele Analysen von natürlichen Goldkrystallen mitgetheilt, die auf das Deutlichste darlegen, dass der Silbergehalt, welchen diese Krystalle enthalten, nach keiner bestimmten Anzahl von Atomen darin enthalten ist. Boussingault (Jahresb. 1829, S. 206) hatte dies darzulegen gesucht, was aber später G. Rose (Jahresb. 1833, S. 176) durch Analysen von denselben natürlichen Goldstufen, die Boussingault untersucht hatte, in Abrede stellte. Avdeëff hat dasselbe Resultat wie Rose erhalten, und fügt die Beobachtung hinzu, dass die Goldkrystalle am goldhaltigsten sind und nicht weniger als 91 Procent enthalten, wenn sie Dodecaëder bilden. Demnächst ist die Tetraëderform goldreich und dann die Octaëderform.

Krystalle von Gold.

Döbereiner d. J.**) hat in einem goldhaltigen Sand des Rheins einen Platingehalt gefunden, der jedoch sehr gering war, und auf 4 Loth nicht mehr betrug als 0,4 von einem Gran.

Platin in dem goldhaltigen Sand des Rheins.

Breithaupt***) hat bemerkt, dass dieselbe Art Arsenikeisen, welche Scheerer bei Sätersberg in Norwegen gefunden hat (Jahresb. 1842, S. 185), mit Misspickel auch bei Ehrenfriedersdorf in Sachsen vorkommt.

Arsenikeisen.

Ebelmen†) hat eine Braunsteinsorte entdeckt, die ausser Baryt auch Kali enthält. Sie ist bei Gy, Dep. Haute Saone, in einem Lager nahe unter der Erdoberfläche gefunden worden. Sie

Oxydirte Mineralien.
Alkalihaltiger Braunstein.

---

*) Poggend. Ann. LIII, 153.

**) Brandes's Archiv der Pharmac. XXV, 57.

***) Poggend. Ann. LIV, 265.

†) Ann. des Mines XIX, 155.

bildet abgerundete Knollen, die eine faserige Masse von dunkelgrauer Farbe und schwachem Metallglanz enthalten, und ein schwarzes Pulver liefern. Sie liegt in einem eisenhaltigem Thon, vermischt mit Krystallen von kohlensaurem Kalk, ist so weich, dass sie mit einem Messer geschnitten werden kann. Verdünnte Salpetersäure zieht daraus ein wenig kohlensauren Kalk aus, ohne auf das Braunstein-Mineral einzuwirken. Sie hat 4,37 specif. Gewicht. Die Analyse gab:

Manganoxydul	70,60	Sauerstoffgehalt =	15,19	29,37
Sauerstoffgas	14,18	—	14,18	
Eisenoxyd	0,77	—	0,23	
Baryterde	6,55	—	0,68	1,78
Kali . . .	4,05	—	0,69	
Talkerde .	1,05	—	0,41	
Kieselerde .	0,60			
Wasser .	1,67			
	99,47.			

Es ist klar, dass dieses Mineral aus einem Gemenge von Mangansuperoxyd mit einer Verbindung von demselben Superoxyd mit Kali, Baryt und Talkerde besteht, und die Analyse stimmt sehr nahe mit der Formel $\left.\begin{matrix}\dot{K}\\ \dot{Ba}\\ \dot{Mg}\end{matrix}\right\} \dot{Mn} + 7\ddot{Mn}$.

Ausser diesen nierenförmigen Massen kommen schwarze, glanzlose Scheiben vor, die einen dichten Bruch haben, nicht abfärben, ein schwarzes Pulver geben, und 4,24 specif. Gewicht besitzen. Sie sind von dem vorhergehenden ganz verschieden, haben aber dieselbe chemische Zusammensetzung.

Psilomelan, Kupfermanganerz und schwarzer Erdkobalt.

Rammelsberg *) hat einige andere Mineralien untersucht, welche derselben, bis jetzt wenig untersuchten Klasse von Verbindungen angehören, in welchen das Mangansuperoxyd der elektronegative Bestandtheil ist. Diese sind folgende.

Kupfermanganerz von Kamsdorff, unter **Rammelsbergs** Leitung von **Böttger** analysirt, wurde zusammengesetzt gefunden aus:

Mangansuperoxyd	55,09	Sauerstoffgehalt =		20,18
Manganoxydul	5,00	—	1,12	
Kalkerde . . .	2,25	—	0,63	
Baryterde . .	1,64	—	0,17	
Kobaltoxydul .	0,49	—	0,10	5,32
Talkerde . . .	0,69	—	0,27	
Kali	0,52	—	0,08	
Kupferoxyd . .	14,67	—	2,95	
Wasser . . .	13,65	—		12,13

Diese Zahlen entsprechen der Formel $\dot{R}\ddot{Mn}^2 + 2\dot{H}$, wenn $\dot{R}$ sämmtliche Basen zusammen umfasst.

Der *schwarze Erdkobalt* von Kamsdorff gab:

Manganoxydul	40,05	Sauerstoffgehalt =		8,98
Kobaltoxydul	19,45	—	4,14	5,01
Kupferoxyd .	4,35	—	0,87	
Eisenoxyd .	4,56			
Baryterde .	0,59			
Kali . . .	0,37			
Sauerstoff .	9,47			
Wasser . .	21,24	—		18,88.

Wird das Eisenoxyd mit der entsprechenden

*) Poggend. Ann. LIV, 525.

Quantität Wasser als $\ddot{F}e^2\dot{H}^5$ abgezogen, so entspricht das Resultat der Formel $\left.\begin{matrix}\dot{C}o\\ \dot{C}u\end{matrix}\right\}\ddot{M}n^2 + 4\dot{H}$.

Der *Psilomelan* von Horhausen im Siegenschen bestand aus:

Manganoxydoxydul	91,364
Sauerstoff	9,482
Kali	3,044
Kupferoxyd . . .	0,964
Eisenoxyd . . .	1,428
Kalkerde	0,382
Natron mit Talkerde	0,321
Kieselsäure . . .	0,535
Wasser	3,392.

Wird das Unwesentliche abgezogen, und aus dem Sauerstoffgehalt berechnet, wie viel von dem Mangan Superoxyd und Oxydul gewesen ist, so erhält man die Formel $\left.\begin{matrix}\dot{M}n\\ \dot{K}.\\ \dot{C}u\end{matrix}\right\}\ddot{M}n^2 + \dot{H}$. Dieselbe Formel gibt Fuchs's Analyse des Psilomelans vom Fichtelgebirge $= \left.\begin{matrix}\dot{M}n\\ \dot{K}\end{matrix}\right\}\ddot{M}n^2 + \dot{H}$, so wie auch Turner's Analyse desselben Minerals von Schneeberg $= \left.\begin{matrix}\dot{M}n\\ \dot{B}a\end{matrix}\right\}\ddot{M}n^2 + \dot{H}$.

Pechblende. Wöhler*) und Svanberg**) haben in der Pechblende einen darin früher nicht gefundenen Körper entdeckt, nämlich Vanadin. Man braucht die Pechblende nur mit ein wenig kohlensaurem

*) Ann. der Chem. und Pharm. XLI, 345.
**) Privatim mitgetheilt.

Kali und Salpeter bei gelindem Feuer zu glühen, so erhält man, wenn das Alkali mit Wasser ausgezogen wird, eine Lösung, aus welcher die Vanadinsäure mit Salmiak als vanadinsaures Ammoniak abgeschieden werden kann.

Manganoxydsilicat.

Schweitzer *) hat ein Manganoxydsilicat von Tinzen in Graubünden (Jahresb. 1834, S. 154) analysirt. Es bildet eine schwarze, dichte, harte und spröde Masse, welche wenig Metallglanz besitzt und ein braunes Pulver gibt. In der Wärme wird es durch Salzsäure zersetzt, unter Entwickelung von Chlor und Zurücklassung von gelatinirter Kieselerde. Die Analyse gab:

Manganoxydul	68,40
Sauerstoffgas	7,95
Eisenoxyd	3,70
Kohle	1,70
Kieselerde	15,50
Wasser	2,75.
Spur von Thonerde.	100,00.

Das Mangan befindet sich hier im Zustande von $\ddot{M}n$. Es scheint aus den Silicaten von Kalk, Eisenoxyd und Manganoxyd mit Manganoxydhydrat gemischt zu sein.

Zinksilicat.

Jacquot **) hat ein Mineral von Mancino, in der Nähe von Livorno, untersucht. Es bildet glänzende, chocoladebraune, faserige Massen, welche 2 Durchgänge haben, die mit einander einen Winkel von 92° bilden, von denen der eine deutlicher und bestimmter ist, als der andere. Spe-

*) Journ. für pract. Chemie, XXIII, 278.

**) Ann. des Mines, XIX, 703.

cif. Gewicht = 3,040. Salzsäure zersetzt ein wenig mehr als $\frac{1}{3}$ davon, und dieses $\frac{1}{3}$ besteht, ausser Eisenoxydhydrat, aus Zinkoxyd und gelatinirender Kieselerde, in einem Verhältniss, welches der Formel $\dot{Z}n\,\dddot{S}i$ entspricht.

Chabasit. Durocher*) hat einen Chabasit von Ferrö analysirt, der eine ungewöhnliche Zusammensetzung hat. Er besass die primitive Form dieses Minerals, nämlich ein stumpfes Rhomboëder von 94°46', welches jedoch hier und da hemitropische Krystalle bildete. Er wurde zusammengesetzt gefunden aus:

Kieselsäure	47,75	Sauerstoffgehalt =		24,805	10
Thonerde	20,85	—		9,728	4
Kalkerde	5,74	—	1,615		
Kali . .	1,65	—	0,279	2,495	1
Natron .	2,34	—	0,601		
Wasser .	21,30	—		18,997	8

$= \left.\begin{matrix}C\\N\\K\end{matrix}\right\}S^2 + 4AS^2 + 8Aq$. Er enthält also $1AS^2$ und $2Aq$ mehr, wie der gewöhnliche Chabasit.

Davyn. Breithaupt**) hat, wie es scheint mit gutem Grunde, darzulegen gesucht, dass das von Monticelli und Covelli unter dem Namen Davyn beschriebene Mineral (Jahresb. 1828, S. 181) Rose's Cancrinit (Jahresb. 1840, S. 302 und 1842, S. 195) sei, und dass die italienischen Chemiker bei der Analyse desselben den Kohlensäure-Gehalt des Minerals als von zufällig eingemengtem kohlensauren Kalk herrührend betrachtet hätten.

---

*) Ann. des Mines, XIX, 585.

**) Poggend Ann. LIII, 145.

Es hält es ausserdem für entschieden, dass das von ihnen bei derselben Gelegenheit beschriebene Mineral, der Humboldtilit, mit dem Sarcolith vom Vesuv identisch sei. Monticellit ist ein farbloser Chrysolith und der Valencianit eine Feldspathart. Humboldtilit und Monticellit.

G. Rose*) hat einige Analysen von Feldspäthen mitgetheilt, die in H. Rose's Laboratorium von jungen Chemikern angestellt worden sind. Sie bestätigen den von Abich angegebenen Umstand, dass das Kali darin immer von mehr oder weniger Natron begleitet wird (Jahresb. 1842, S. 189). Der Adular enthält am wenigsten Natron, kaum $1\frac{1}{2}$ Procent. Feldspath.

Ein dem Albit ähnliches Mineral von Pisoje, bei Popayan in Columbien, entsprach der Formel

$$\left.\begin{matrix}N\\K\\C\end{matrix}\right\} S^4 + 3AS, \text{ vielleicht } = (NS^3 + AS^2) + 2AS.$$

Arppe**) hat in Svanberg's Laboratorium den Babingtonit von Arendal analysirt und darin gefunden: Babingtonit.

Kieselsäure	54,4	Sauerstoffgehalt =		28,27
Kalkerde	19,6	—	5,50	11,60.
Talkerde	2,2	—	0,85	
Eisenoxydul	21,3	—	4,85	
Manganoxydul	1,8	—	0,40	
Thonerde	0,3	—	0,40	
Glühverlust	0,9			
	100,5.			

Mit Vernachlässigung der geringen Substitution von Talkerde und Manganoxydul gibt dies

*) Poggend. Ann. LII, 465.
**) Privatim mitgetheilt.

die Formel $CS^5 + FS^2$, welche sonst die Formel des Amphybols ist, wenn das Eisenoxydul bis zu einer gewissen grösseren Menge durch Talkerde substituirt wird. Children hat Titan in diesem Mineral gefunden. Arppe zog daraus vor der Analyse Theilchen von Titaneisen mit dem Magnet aus, und dann fand er keine Spur Titan mehr darin.

Phakolith. Anderson*) hat in Svanberg's Laboratorium den Phakolith von Leypa im Böhmischen Mittelgebirge analysirt. Er bildet eine krystallinische Masse, erstarrten farblosen Tropfen ähnlich, daher der Name (von φακος Linse). Wurde bestehend gefunden aus:

Kieselsäure	45,628	Sauerstoffgehalt =		23,708	5
Thonerde	19,480	—	9,077	9,220	2
Eisenoxyd	0,431	—	0,144		
Kalkerde	13,304	—	3,737	4,442	1
Talkerde	0,143	—	0,053		
Kali	1,314	—	0,222		
Natron	1,684	—	0,430		
Wasser	17,976			15,982	3?
	99,962.				

Dies gibt die Formel $\left.\begin{matrix}C\\M\\K\\N\end{matrix}\right\} S^3 + AS + 3Aq.$

Gigantolith. Nordenskjöld**) hat den Gigantolith beschrieben, was bisher nicht mit derselben Genauigkeit geschehen war. Die Krystalle sind mehr-

*) Privatim mitgetheilt.

**) Acta Soc. Sc. Fenn. I, 377.

seitige Prismen, zusammengesetzt aus ½ bis 3 Linien dicken Lamellen, zwischen denen eine dünne Lage von Chlorit liegt. Man hat bis jetzt noch keinen isolirten ganzen Krystall gefunden. Endflächen sind zuweilen vorhanden, aber immer unvollständig. Er hat einen Durchgang, der rechtwinklig gegen die Axe des Krystalls geht. Die Prismen scheinen 12seitig zu sein, mit abwechselnden Winkeln von 148° und 152°, dem rhomboëdrischen System angehörig, aber das primitive Rhomboëder konnte nicht herausgenommen werden. Er ritzt Kalkspath, wird aber von Flussspath geritzt. Seine Farbe ist grünlich grau. Specif. Gewicht = 2,862 bis 2,878. Er gibt ein weisses Pulver, ist schwierig zu zerschlagen, und wird in feuchter Luft mit der Zeit zersetzt. Er findet sich in grobkörnigem Quarz an zwei Orten im Kirchspiel Tammela in Finland, nämlich bei Häcksaari und Kirkonnummi. Er ist von Komonen analysirt worden, dessen Analyse nahe mit der von dem Grafen Wachtmeister (Jahresb. 1840, S. 295) übereinstimmt, oder mit $rS^2 + 2AS + 3Aq.$, worin r Kali, Natron, Talkerde, Eisenoxydul und Manganoxydul umfasst.

Hermann*) hat einen Orthit von Miask im Ural analysirt und beschrieben, der in seinen mineralogischen Verhältnissen und seiner Zusammensetzung mit den Orthiten von Fahlun übereinstimmt, mit dem einzigen Unterschied, dass die Yttererde in diesem bei jenem durch Talkerde ersetzt ist. Orthit.

*) Journ. für pract. Chemie, XXIII, 273.

Blaue Farbe des Lapis Lazuli. Elsner *) hat einige Versuche über den blaufärbenden Körper des Lapis Lazuli angestellt. Aus diesen Versuchen folgt, dass der blaue Farbstoff ein Silicat von Thonerde und Natron ist, welches auch durch Kalkerde ersetzt werden kann, chemisch verbunden mit einem Doppelsulfuretum von Natrium und Eisen, worin der Eisengehalt jedoch sehr geringe, aber wesentlich zur Hervorbringung der Farbe ist. Der färbende Stoff in den künstlich dargestellten Ultramarinen ist theils schön blau, theils schön grün. Der letztere geht bei fortgesetztem Glühen in einem offenen Gefäss in den ersteren über, was er so erklärt, dass die blaue Farbe eine höhere Schwefelungsstufe von Natrium erfordere, welche entsteht, wenn sich eine Portion Schwefel zu Schwefelsäure oxydirt, die aus der Schwefelverbindung Natron wegnimmt, wobei diese verhältnissmässig reicher an Schwefel werde; deshalb enthält auch sowohl der natürliche, als der künstliche Ultramarin stets Schwefelsäure (Vergl. im Uebrigen Jahresb. 1841, S. 217).

Chondrodit. Rammelsberg **) hat den Chondrodit untersucht. Ich führte im Jahresberichte 1825, S. 158, Seybert's Entdeckung an, dass Fluor darin enthalten sei, und dass Seybert ihn als aus $Mg^{2}Fl + 3Mg^{3}\dddot{S}i$ bestehend betrachtete. Rammelsberg's Analysen weichen nicht viel von denen von Seybert ab, aber sie bestimmen doch genauer die wahrscheinliche Zusammensetzung dieses Minerals. Seine Analysen gaben:

*) Journ. für pract. Chemie, XXIV, 385.

**) Poggend. Ann. LIII, 103.

	Gelber Chondr. von N. Amerika.	Grauer Chondr. von Pargas.	Gelber Chondr. von Pargas.
Kieselerde	33,06	33,19	33,10
Talkerde	54,46	54,50	56,61
Eisenoxydul	3,65	6,75	2,35
Fluor . .	7,60	9,69	8,69.
	99,77	104,13	100,75.

Diese Analysen kommen so nahe mit der Formel $MgFl + 2Mg^3\ddot{S}i$ überein, als man bei der Analyse eines Minerals, welches zwei Hauptbestandtheile enthält, die so schwierig mit völliger Präcision zu bestimmen sind, wie Fluor und Talkerde, erwarten kann. Nach dieser Formel müsste die Analyse geben: 37,28 Kieselsäure, 5840 Talkerde und Eisenoxydul zusammen in dem Verhältnisse, wie das letztere hier die erstere ersetzt, und 7,55 Fluor. Nach der Formel $(MgFl + \dot{M}g) + 2\dot{M}g^3\ddot{S}i$ wird der Kieselsäuregehalt $= 33,41$, der Gehalt an Talkerde und Eisenoxydul $= 61,59$ und der Fluorgehalt $= 6,97$. Nach der ersten Formel gibt die Analyse 3,23 Procent und nach der letzten Formel 2,97 Procent Ueberschuss für den Sauerstoff in der von dem Fluor geschiedenen Talkerde. Es ist sehr schwierig zu entscheiden, welche von diesen Formeln die richtige ist. Seybert's Formel mit 3 Atomen Talkerde-Silicat kann inzwischen nicht richtig sein, weil sie nicht völlig 5 Procent Fluor voraussetzt. Rammelsberg hält die zuerst angeführte Formel für die wahrscheinlichste. v. Kobell hatte schon vor ihm ebenfalls dieselbe Formel angenommen.

Rammelsberg *) hat ausserdem ein Titanei- Titaneisen.

*) Poggend. Ann. LIII, 129.

sen aus dem Basalt von Unkel am Rhein analysirt, bekannt bisher unter dem Namen *schlackiges Magneteisen*. Es bestand aus:

Eisenoxydul	39,16	Sauerstoffgehalt =	8,91
Eisenoxyd	48,07	—	14,73
Titansäure	11,51	—	4,57,

ziemlich nahe der Formel $\dot{\mathrm{F}}\mathrm{e}^2\ddot{\mathrm{T}}\mathrm{i} + \dot{\mathrm{F}}\mathrm{e}\bar{\mathrm{F}}\mathrm{e}$ entsprechend, also in beiden Gliedern 4 Atome Sauerstoff auf 3 Atome Metall.

Wolfram. Wöhler*) gibt einen neuen Beweis an für die Richtigkeit der vom Grafen Schaffgotsch gemachten Entdeckung, dass der Wolfram nicht Wolframsäure, sondern Wolframoxyd enthält. Leitet man nämlich Chlorgas über das erhitzte Mineral, so erhält man, ausser Eisenchlorid und Manganchlorür, sublimirtes wolframsaures Wolframchlorid, was nicht der Fall sein könnte, wenn darin Wolframsäure enthalten wäre, die durch Chlor nicht zersetzt wird.

Humboldtit. Ich führte im Jahresberichte 1841, S. 241, Rammelsberg's Analyse des Humboldtits an, die zu der Formel $2\dot{\mathrm{F}}\mathrm{e}\ddot{\bar{\mathrm{C}}} + 3\dot{\mathrm{H}}$ geführt hatte, mit der Bemerkung, dass er vielleicht auch die Formel $\dot{\mathrm{F}}\mathrm{e}\ddot{\bar{\mathrm{C}}} + \ddot{\bar{\mathrm{F}}}\mathrm{e}\ddot{\bar{\mathrm{C}}}^2 + 3\dot{\mathrm{H}}$ haben könnte. Dies hat Rammelsberg*) veranlasst, eine neue Untersuchung auf einem Oxydgehalt desselben vorzunehmen. Er fand dann, dass, ungeachtet eine Lösung desselben in Salzsäure mit Blutlaugensalz einen Niederschlag gibt, der sich ins Blaue zieht, und bei der Digestion mit Silberoxyd eine Por-

*) Ann. der Chemie und Pharmac. XXXIX, 253.
**) Poggend. Ann. LIII, 633.

tion Chlorsilber bildet, die 2,98 Proc. Eisenoxyd entspricht, dieser geringe und wahrscheinlich unwesentliche Eisenoxydgehalt doch auf keine Weise der Quantität entspricht, welche die Formel verlangt, und da die Lösung des Humboldtits in Salzsäure mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt auch in der Wärme keinen Schwefel absetzt, was nothwendig geschehen muss, wenn $\frac{2}{3}$ von dem Eisen in Gestalt von Eisenoxyd darin enthalten wären, so muss also die Formel $2\text{Fe}\ddot{\text{C}} + 3\dot{\text{H}}$ die richtige sein.

Breithaupt*) hat ein kohlensaures Wismuthoxyd von der Eisensteingrube Arme Hülfe zu Ullersreuth, bei Hirschberg im Reussischen Voigtlande, beschrieben, welches daselbst mit gediegenem Wismuth, Schwefelwismuth, Kupferkies, u. s. w., in einem dichten Brauneisenerz vorkömmt. Es bildet theils nadelförmige Afterkrystalle, theils ist es derb. Die Farbe ist theils gelb, theils grünlich. Das Pulver ist farblos oder von dem grünlichen grüngrau; es ist undurchsichtig, aber an den Kanten durchscheinend. Es besitzt schwachen Glanz, theils muschligen, theils erdigen Bruch. Härte zwischen 5 und $5\frac{1}{2}$. Es ist sehr spröde. Specif. Gewicht ungefähr 7,0. Es enthält ausser kohlensaurem Wismuth, ein wenig basisches schwefelsaures Wismuthoxyd und ein wenig zufällig eingemischtes Eisenoxydhydrat.

Kohlensaures Wismuthoxyd.

Berthier**) hat eine Verbindung von Phosphorsäure, Thonerde und Bleioxyd beschrieben,

Phosphorsaure Thonerde.

*) Poggend. Ann. LIII, 627.
**) Ann. des Mines, XIX, 669.

welche an alten Arbeitsorten der Grube Rosières, in der Nachbarschaft von Carmeaux in Frankreich, Stalactiten bildet. Diese Stalactiten müssen also von einer jüngeren Bildung sein. Im Innern ist ihre Farbe ochergelb. Der Bruch matt und körnig. Aussen hat sich eine Portion basisches arseniksaures Kupferoxyd abgesetzt. Sie enthielten:

Thonerde	23,0
Bleioxyd	10,0
Kupferoxyd	3,0
Phosphorsäure mit Spuren von Arseniksäure	25,5
Wasser und organische Stoffe	38,0
	99,5.

Sie sind also ein mit Wasser verbundenes Gemenge von $\dddot{Al}^4\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}^3$ und $\dot{P}b^3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$.

Uranit. Der veränderte Begriff, welchen wir über die Zusammensetzung des Uranoxyds erhalten haben, hat eine Revision der Formeln für die beiden Uranite nöthig gemacht, und diese haben dadurch eine grössere Einfachheit bekommen. Der gelbe Uranit ist $= \dot{C}a^2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P} + \ddot{U}^4\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P} + 16\dot{H}$, und der grüne $= \dot{C}u^2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P} + \ddot{U}^4\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P} + 16\dot{H}$, oder vielleicht sind sie $= \dot{R}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P} + 2\ddot{U} + 8\dot{H}$. Das erstere ist jedoch am wahrscheinlichsten.

Phosphorsaure Yttererde. Sims *) gibt an, dass er in dem Kobalterz von Hvena, so wie er es aus dem Handel erhielt, $1/10$ Procent gelblicher, krystallinischer Körner gefunden habe, welche aus phosphorsaurer Yttererde bestehen.

Salpetersaures Natron. Hayes **) hat das salpetersaure Natron untersucht, welches bei Taracapa in Peru vorkömmt.

*) L. and E. Phil. Mag. XVIII, 519.

**) Ann. des Mines, XIX, 618.

Es bildet eine körnige Masse, die zuweilen grobkörnig und zuweilen feinkörnig ist. Seine Farbe ist schneeweiss, graulich bis rothbraun. Specif. Gewicht = 2,90. Es besitzt einen Geruch, der an Chlorjod erinnert, und besteht aus:

Salpetersaurem Natron	64,98
Schwefelsaurem Natron	3,00
Chlornatrium	28,96
Jodnatrium	0,63
Muscheln und Mergel	2,60
	99,90.

Es ist hier und da auch mit Gyps, Salpeter, Jodkalium, Jodmagnesium und Chlormagnesium vermischt.

Basisches schwefelsaures Kupferoxyd.

Berthier*) hat ein Kupfererz analysirt, welches man als Ballast aus Valparaiso, in dessen Nachbarschaft es gefunden wird, in Frankreich einführt. Es enthält viel Kupfer und dieses in mehreren Formen: gediegen; als Oxydul (welches den grössten Theil ausmacht); basisches Sulfat; Kupferkies, Buntkupfererz, Kupferglanz, Kupfersilicat, u. s. w.

Auf dem gediegenen Kupfer sitzt eine dicke Kruste von einem apfelgrünen Mineral, welches einen erdigen Bruch hat, und nach Berthier's Analyse besteht aus:

Kupferoxyd	39,8	
Schwefelsäure	10,1	$= \dot{C}u^4 \dddot{S} + 4\dot{H} = 58,4$
Wasser . . .	8,5	
Kupferoxyd	7,0	
Kieselsäure	7,1	$= \dot{C}u^3 \dddot{S}i^2 + 12\dot{H} = 20,6$
Wasser . . .	6,5	
Eisenoxyd .	1,5	$= 20,0$
Muttergestein	18,5	

*) Ann. des Mines XIX, 698.

Mineralien organischen Ursprungs. Fichtelit.

Bromeis*) hat eine Art Bergtalg beschrieben und analysirt, welcher in Fichtenbaumstämmen in einem ausgetrockneten Torflager im Fichtelgebirge vorkömmt, weshalb er ihn *Fichtelit* genannt hat. Das Holz ist damit durchdrungen, aber an trocknen Stellen ist er in Lamellen abgesetzt, bestehend aus platten, prismatischen Nadeln, die Perlmutterglanz besitzen. Er ist geruch- und geschmacklos, schwimmt auf Wasser, sinkt in Alkohol unter, schmilzt bei $+46^0$ und wird beim Erkalten dendritisch krystallinisch; in höherer Temperatur kann er überdestillirt werden; ist wenig löslich in Alkohol, leichtlöslich in Aether, der ihn mit grosser Leichtigkeit aus dem Holz auszieht. Besteht aus 89,3 Kohlenstoff und 10,7 Wasserstoff $= C^4H^6$. Man hat sehr Grund zu vermuthen, dass er ein Gemenge von dem von Forchhammer beschriebenen Tekoretin und Phylloretin sei (Jahresb. 1842, S. 224).

Hartit. Ein diesem ähnlicher Bergtalg ist von Haidinger**) beschrieben worden. Derselbe kommt in einer Braunkohlengrube zu Oberhardt, bei Gloggintz in Unter-Oesterreich vor. Er ist nach dem Fundorte *Hartit* genannt worden. Er sitzt theils in bituminösen Holzstämmen, theils in den Höhlungen von petrificirtem, in Quarz verwandeltem Holz, bildet krystallinische, häufig grosse Blätter, die farblos, geruch- und geschmacklos sind. Die Blätter scheinen eine rhomboidale Gestalt auszuweisen. Specif. Gewicht $= 1,046$.

*) Ann. der Chemie und Pharmac. XXXVII, 364.

**) Poggend. Ann. LIV, 261.

Schmelzpunkt + 74°. Diese beiden letzten Charactere zeigen, dass er nicht mit dem vorhergehenden für einerlei gehalten werden kann.

Wöhler*) hat eine von Völckel ausgeführte Analyse des Guano's mitgetheilt. Diese Substanz heisst eigentlich Huanu, was Dünger bedeutet. Er bedeckt verschiedene Inseln der Südsee an der Küste von Südamerika, in ungeheuer mächtigen Lagern, und wird von den Einwohnern als Düngmittel eingesammelt. Er kommt auf diesen Inseln in so grossen Quantitäten vor, dass es unbegreiflich ist, wie solche Massen, welche sich in Rücksicht auf ihre Bestandtheile deutlich als Vogelmist ausweisen, sich ansammeln konnten, während andere Inseln, die jetzt eben so häufig von Seevögeln besucht zu werden scheinen, nicht davon bedeckt sind. Er wurde zusammengesetzt gefunden aus: Guano.

Harnsaurem Ammoniak	9,0
Oxalsaurem Ammoniak	10,6
Oxalsaurer Kalkerde	7,0
Phosphorsaurem Ammoniak	6,0
Phosphorsaurer Ammoniak-Talkerde	2,6
Schwefelsaurem Kali	5,5
Schwefelsaurem Natron	3,8
Salmiak	4,2
Phosphorsaurer Kalkerde	14,3
Thon und Sand	4,7
Unbestimmten, in Wasser löslichen, organischen Stoffen, mit einer kleinen Portion eines löslichen Eisensalzes	20,3
Unbestimmten, organischen, unauflöslichen Stoffen und Wasser	12,0
	100,0.

*) Ann. der Chem. und Pharm. XXXVII, 285.

Meteorsteine. Im Grünberger Kreise in Schlesien fiel am 12. März 1841 um 3½ Uhr Nachmittags ein Meteorstein *) nieder, welcher 36½ Unze wog. Er ist nicht analysirt worden, soll aber derselben Art von Meteorsteinen angehören, wie der von Stannern. Man gibt an, dass am 25. Febr. auf das Dach eines Hauses in der Gemeinde Chanteloup in Frankreich eine Feuerkugel gefallen sei und das Haus sogleich entzündet und zugleich mit zwei Nachbarhäusern verbrannt habe, ungeachtet Personen, welche bei ihrer Arbeit in der Nähe das Ereigniss sahen, sogleich herbeieilten, um das Feuer zu löschen. Ob man in dem niedergebrannten Schutt einen Meteorstein gesucht oder gefunden hat, wird nicht gesagt. (Poggend. Ann. LIII, 221).

Am 12. Juni 1841, Nachmittags zwischen 1 und 2 Uhr, fiel in der Nachbarschaft von Château Rénard **) ein anderer Meteorstein, welcher in mehrere Theile zersprang, die zusammen mehr als 30 Kilogrammen wogen. Specif. Gewicht = 3,56. Er gehört zu der gewöhnlicheren Art von Meteorsteinen. Er ist von Dufrénoy analysirt worden, welcher ihn zusammengesetzt fand aus:

Nickeleisen	9,82			
Unlöslichem Mineral	37,54			
Kieselerde	18,19	Sauerstoff =	9,42	
Talkerde	9,92	—	3,84	$= \left.\begin{matrix} M \\ F \end{matrix}\right\} S.$
Eisenoxydul	22,86	—	6,30	
Schwefel	0,35			
Eisen aus Schwefelkies	0,08			
Kali	0,02			
	98,88.			

*) Poggend. Ann. LIII, 172.

**) Daselbst, p. 411.

Das Unlösliche bestand in 100 Theilen aus:

Kieselerde	51,77	Sauerstoff = 26,92
Thonerde	10,22	4,77
Eisenoxydul	17,51	3,98 = $2\left.\begin{matrix}M\\ f\end{matrix}\right\} S^2 + AS$.
Talkerde	18,33	7,09
Kalkerde	0,47	
Kali . .	0,68	
Natron .	2,30	
	101,27.	

Das Nickeleisen enthielt ungewöhnlich viel Nickel, es bestand aus:

Eisen . .	81,31
Nickel .	12,34
Kieselerde	3,57
Talkerde	1,03
Eisenoxydul	1,71.

Der Stein bestand aus:

Nickeleisen . . .	9,25
Olivin	51,62
Unlöslichem Mineral	38,17
Schwefelkies . .	0,67
	99,71.

Für einen Meteorsteinfall hielt man anfänglich auch einen Platzregen, der eine Menge Bohnenerz (Sumpferz) mit sich führte, und Abends am 10. August 1841 bei Iwan im Oldenburger Comitate in Ungarn fiel. Diese Bohnenerzstücke hatten die Grösse von Hanfsaamen bis zu der einer Haselnuss. Ehrenberg *) hat darin unter dem Mikroscope organische Ueberreste entdeckt, und Rumler **) hat sie in Betreff ihrer Zusammensetzung ganz übereinstimmend gefunden mit den von L. Svanberg (Jahresb. 1840, S. 322) analy-

*) Poggend. Ann. LIV, 284.

**) Daselbst, S. 279.

sirten, mit dem Unterschiede, dass sie zugleich ein wenig kohlensauren Kalk enthielten. Es ist also klar, dass sie, im Fall sie nicht vorher da waren, und nicht durch Auswaschung in Folge des Regens sichtbar wurden, von einem unter Wasser stehenden Sumpferzlager durch eine Wasserhose emporgehoben und nachher mit dem Wasser wieder niedergefallen sind.

Wasser aus der Nordsee.

Clemm *) hat das Wasser aus der Nordsee analysirt. Er fand in 1000 Theilen folgende, in wasserfreiem Zustande berechnete Salze:

Chlornatrium	24,84
Chlormagnesium . .	2,42
Schwefelsaure Talkerde	2,06
Chlorkalium	1,35
Schwefelsaure Kalkerde	1,20
	31,87.

Ausserdem fand er kleine Mengen von kohlensaurer Kalkerde, kohlensaurer Talkerde, kohlensaurem Eisenoxydul, phosphorsaurer Kalkerde, einer Bromverbindung, einer Jodverbindung, Kieselsäure, organischen Stoffen, freier Kohlensäure und vielleicht Ammoniak. Das Wasser war an der englischen Küste geschöpft. Eine andere Probe von dem Seebade Norderney, welche Soltmann analysirte, stimmte so völlig mit dieser Analyse, dass man annehmen kann, dass das Wasser der Nordsee überall gleich ist.

Man kann bei der Aufstellung der Resultate die Bemerkung machen, dass die Bestandtheile unrichtig zusammengepaart sind. Chlorkalium und schwefelsaure Talkerde existiren zusammen nicht unzersetzt, und schon Marcet hat gezeigt, dass das Wasser der Nordsee ein Doppelsalz von schwefelsaurem Kali und schwefelsaurer Talkerde enthält.

*) Ann. der Chem. und Pharmac. XXXVII, 111.

Pflanzenchemie.

Woher kommen die unorganischen Grundstoffe in Pflanzen und Thieren?

Ich führte im vorigen Jahresberichte, S. 225, die Ideen von Liebig an, zufolge welcher das Pflanzenreich die Grundstoffe für die Pflanzen nur aus Wasser, Kohlensäure, Ammoniak und Salpetersäure hernimmt, und die Düngungsstoffe in der Erde für die Ernährung der Pflanzen auf keine andere Weise mitwirken, als in so fern sie jene Körper hervorbringen, die einzigen, welche die Pflanzen assimiliren können, um daraus ihre organischen Bestandtheile zu bilden. Diese Ansicht hat einigen Grund in dem lange bekannten Umstande, dass die Pflanzen Kohlenstoff aus der Luft aufnehmen durch Zersetzung der Kohlensäure. Aber was Ammoniak zur Bildung ihrer stickstoffhaltigen Bestandtheile beitragen kann, darüber fehlen noch bestimmte Versuche; es ist dies also nur eine Hypothese, die einer experimentellen Bestätigung entgegensieht. Was aber den Theil dieser Ansichten anbetrifft, nach welchen Kohlensäure, Wasser und Ammoniak (oder ausserdem Salpetersäure) die einzigen Materialien für die Ausbildung

der Pflanzen sein sollen, so hat er in der allgemeinen landwirthschaftlichen Erfahrung zu viel gegen sich, als dass er nur als wahrscheinlich betrachtet werden könnte. Inzwischen sind diese Ansichten in ihrer ganzen Ausdehnung von Dumas adoptirt worden, der sie in einer Vorlesung: *Über die Rolle der atmosphärischen Luft in der Natur, und über den Einfluss, welchen sie auf organisirte Wesen ausübt* *) mitgetheilt hat. Sie sind mit vielem Geist und wahrer Inspiration vorgetragen, so wie mit jenem, Dumas eignen Ton, welcher auf den mit dem Gegenstande weniger Bekannten mehr durch das Frappirende und die Bestimmtheit in den Behauptungen einwirkt, als er durch Gründlichkeit in den Beweisen Ueberzeugung bei einem vielleicht zweifelnden Kenner herbeiführt. Dies ist auch das wirksamste Mittel, übereilte wissenschaftliche Schlüsse im Publicum populär zu machen. Aber diese Ideen gehören nun nicht mehr Liebig an; Dumas sagt: „elles appartiennent à notre (nämlich Dumas's) école, dont l'esprit est venu s'excercer sur ce terrain nouveau." (!).

Es sei mir erlaubt, ein Beispiel von der hier gar zu häufig angewandten Art mitzutheilen, wie man zu Resultaten gelangen kann.

„Man hat gefunden", sagt er, „dass beim Keimen der Getreide-Arten Wärme entsteht, die Stärke wird in Gummi und Zucker verwandelt, welche hernach wieder verschwinden, Wasser und

*) Revue scientifique et industrielle, par Quesneville. Aug. — Sept. 1841. p. 288.

Kohlensäure werden gebildet. Während der Blüthe, z. B. wenn die Fructificationstheile des Zuckerrohrs oder der Runkelrüben befruchtet werden, entwickelt sich Wärme, und nach der Saamenbildung ist Stärke und Zucker in diesen Pflanzen verschwunden. Diese sind also die Materialien, deren sich die Pflanzen nach Bedarf bedienen, um die für die Vollbringung gewisser Functionen erforderliche Wärme zu entwickeln. Und wenn wir bemerken, mit welchem Instinct das Thier, selbst der Mensch, gerade die Theile von Pflanzen auswählt, in welchen Zucker und Stärke angehäuft sind, die auch ihnen zur Entwickelung von Wärme dienen können, wird es dann nicht wahrscheinlich, dass Stärke und Zucker den Zweck haben, auch im Thierreiche dieselbe Rolle zu spielen, d. h. durch Oxydation die Wärme hervorzubringen, welche den Respirations-Process begleitet"?

Der Redner scheint in dem Augenblicke (denn etwas anderes, als eine im Augenblick gedachte und publicirte Speculation kann so etwas nicht sein) die fleischfressenden Thiere vergessen zu haben, welche sich ohne Zucker und Stärke warm erhalten, so wie auch die Menge von physiologischen Untersuchungen, welche darlegen, dass die Hervorbringung von Wärme bei Thieren auf keine andere Weise von dem Athmen abhängig ist, als in so weit dies eine für die Unterhaltung des Lebens im Allgemeinen unentbehrliche Function ist, die aber nicht damit in unmittelbarem Zusammenhange steht.

Ueber die Düngerarten haben Boussin- Dünger.

gault und Payen *) eine ausführliche Arbeit herausgegeben, bei welcher sie den Zweck hatten, den relativen Werth derselben durch chemische Analysen zu bestimmen. Sie gründet sich auf das Princip, dass der relative Werth der Düngerarten für den Ackerbau sich direct verhält, wie die Quantität von Stickstoff, welche darin enthalten ist. Die Dünger, sagen sie, haben einen um so grösseren Werth, je reicher sie an stickstoffhaltigen Bestandtheilen sind, und je mehr deren Natur von der Art ist, dass ihre Zersetzung in lösliche Producte gleichen Schritt hält mit dem Verbrauch derselben von den Culturpflanzen. Von diesem Gesichtspunkte aus haben sie 95 verschiedene Stoffe untersucht, von denen einige überall Anwendung finden, andere aber nur an gewissen Orten in Frankreich vorkommen und da angewendet werden. Die Arbeit ist von zwei Tabellen begleitet, von denen eine das analytische Resultat enthält, in so weit es den Gehalt an Stickstoff betrifft, die andere eine Aequivalenten-Skale für diese Düngungsstoffe darstellt, nach welcher der Landmann beurtheilen kann, wie viel von einem gewissen Düngungsmittel angewendet werden muss, um dadurch eine bestimmte Quantität von Stalldünger zu ersetzen. Die Resultate gehen zu weit in die Einzelheiten des Ackerbau's, als dass sie hier mitgetheilt werden könnten. Ich muss jedoch besonders anführen, dass sie Ammoniak und dessen Salze zwar für wirksame Bestandtheile des Düngers halten, aber dass sie dieselben nicht als

---

*) Ann. de Ch. et de Phys. III, 65.

die einzigen stickstoffhaltigen Körper betrachten, welche die Pflanzen sich aneignen.

Boussingault*) hat eine, nach meinen Begriffen, vortreffliche Abhandlung über das Brachen der Erde mitgetheilt, aus welcher ich, wiewohl sie ganz in das Bereich der practischen Agronomie gehört, verschiedenes hier anführen zu müssen glaube. Das Brachen.

In Rücksicht auf die Nahrungsmittel der Pflanzen tadelt er diejenigen, welche sie, wie ältere Agronomen, als nur aus der Erde hergenommen betrachten, so wie auch diejenigen, welche sie, wie neuere Agronomen, als nur der Luft entnommen ansehen. Die Pflanzen nehmen aus der Luft viel mehr auf, als die ersteren glauben, aber auch, ohne die rein unorganischen Stoffe, welche nach ihrer Verbrennung die Asche derselben bilden, mit einzurechnen, eine Menge von organischen Stoffen, welche weit grösser ist, als die letzteren zugeben wollen. In Betreff der Frage, was durch das Brachen der Erde gewonnen werde, so glaubt er, dass es keine andere Wirkung habe, als, was auch wohl häufig nöthig ist, die Zerstörung von Unkraut. Im Uebrigen kann eine Erde, welche gehörig verarbeitet, und zur Ergänzung der durch die Erndte weggenommenen Düngungsstoffe, mit neuem Dünger versehen wird, eine vollkommene Erndte ohne Abbruch tragen. Die Wirkung der Wechselwirthschaft gründet sich nicht auf den Umstand, dass die Wurzeln der Pflanzen gewisse Excretionen in die Erde ausleeren,

*) Ann. de Ch. et de Phys. I, p. 208.

welche für sie schädlich sind. Er hat denselben Versuch angestellt, wie Braconnot (Jahresb. 1841, S. 283), und fand nicht die geringsten Spuren von solchen Excretionen nach dem Wachsen von Pflanzen in Sand. Die von Macaire-Prinsep in Wasser gezogenen Pflanzen befanden sich in einem unnatürlichen und kränklichen Zustande. Ausserdem baut man an vielen Orten Kartoffeln, Waitzen und Roggen Jahr aus Jahr ein auf einem und demselben Felde, und man erhält bei angemessener Anwendung von Dünger dennoch stets gute und gleiche Erndten. Die Wechselwirthschaft muss einen anderen Grund haben, und dieser liegt in der Abwechselung mit solchen Culturpflanzen, welche die Nahrung der Erde nur erschöpfen, wie z. B. die Gramineen, und mit denen, die viel von ihrer Nahrung der Luft entnehmen, und deren untergepflügter Stoppel der Erde einen an und für sich selbst guten Dünger gibt, wie z. B. die Leguminosen. Bei der Wechselwirthschaft, die er zu Bechelbronn ausführt, macht er im Sommer zwei Erndten vom Klee, und wenn der dritte aufgeschossen ist, pflügt er ihn wieder unter.

Um Pläne für die Wechselwirthschaft auf eine bestimmte Kenntniss dessen, was die Erde durch Düngung erhält, und dessen, was sie durch die Erndte verliert, gründen zu können, so hat er sowohl die Düngungsstoffe als auch die geerndteten Producte analysirt. Ich will hier eine tabellarische Uebersicht seiner Analysen von den Producten, welche die Erndte liefert, mittheilen. Diese Analysen haben deswegen ein besonderes Interesse, weil sie eine Vergleichung

der elementaren Bestandtheile dieser Feldfrüchte gestatten.

Name.	100 Theile enthalten im wasserfreien Zustande an Grundstoffen:					100 Theile bestehen im frischen Zustande aus:	
	C	H	O	N	Asche.	Trockner Masse:	Wasser:
Waitzen	46,1	5,8	43,4	2,3	2,4	85,5	14,5
Roggen	46,2	5,6	44,2	1,7	2,3	83,4	16,6
Hafer	50,7	6,4	36,7	2,2	4,0	79,2	20,8
Waitzenstroh	48,4	5,3	38,9	0,4	7,0	74,0	26,0
Roggenstroh	49,9	5,6	40,6	0,3	3,6	81,3	18,7
Haferstroh	50,1	5,4	39,0	0,4	5,1	71,3	28,7
Runkelrüben	42,8	5,8	43,4	1,7	6,3	12,2	87,8
Kohlrüben	42,9	5,5	42,3	1,7	7,6	7,5	92,5
Topinamburs	43,3	5,8	43,3	1,6	6,0	20,8	79,2
Erbsen	46,5	6,2	40,0	4,2	3,1	91,4	8,6
Erbsenstroh	45,8	5,0	35,6	2,3	11,3	88,2	11,8
Kartoffeln	44,0	5,8	44,7	1,5	4,0	24,1	75,9
Rother Klee (das Heu)	47,4	5,0	37,8	2,1	7,7	79,0	21,0
Topinamburstengel	45,7	5,4	45,7	0,4	2,8	87,1	12,9

Sauerstoffgas-Entwickelung in Wasser von darin vorhandener, sogenannter Priestley'scher Materie.

Morren*) hat eine Reihe von Versuchen über den Sauerstoffgas-Gehalt der stehenden Wasser, die durch darin befindliche grüne, organisirte Körper grün werden, angestellt. Ein solches Wasser enthält in Folge der vielen darin vorkommenden organischen Stoffe immer zwischen $1/10$ und $1/20$ von seinem Volum Kohlensäuregas, welches, wenn die Sonne kräftig darauf einwirkt, durch den Einfluss jener grünen Stoffe in Sauerstoffgas verwandelt wird. Er fand, dass sich dadurch die Quantität von Sauerstoffgas in dem Wasser, welche gewöhnlich 3 Procent vom Volum des Wassers beträgt, bis auf 4,5 und zuweilen bis auf 6 Procent von dessen Volum vergrössert, aber dass es aus dem Wasser, wenn sich dasselbe in Berührung mit Luft befindet, fortwährend weggeht, und

*) Ann. de Ch. et de Phys. I, 456.

dass sich der Kohlensäure-Gehalt um gleich viel vermindert. Der Gehalt an Stickgas bleibt dagegen unverändert. Bei diesen Versuchen glaubt er gefunden zu haben, dass es nicht Conferven sind, die das Sauerstoffgas hervorbringen, sondern dass es ein grünes Thier ist: Enchelis monadina virescens subsphärica (Bory de St. Vincent).

Aimé*) hat einen ähnlichen Versuch mit Algen in Meerwasser angestellt, und hat dabei gefunden, dass sie sich, wenn sie in ruhigem Wasser vom Sonnenlicht getroffen werden, mit einer solchen Menge kleiner Luftblasen bedecken, dass diese aufgesammelt und untersucht werden können. Die Blasen, welche sich des Morgens vor Sonnenaufgang daran zeigen, haben die gewöhnliche Zusammensetzung der Luft; erst nachdem das Sonnenlicht in das Wasser dringt, fangen sie an sich lebhaft zu entwickeln, und dann fand er den Sauerstoffgas-Gehalt der darin enthaltenen Luft so vergrössert, dass er bis auf 55 Procent von ihrem Volum steigen konnte. Die Luft der Blasen im Innern der Blätter enthält während der Nacht weniger Sauerstoff, als die atmosphärische Luft, nämlich nur 17 Procent. Aber sobald diese Blasen vom Sonnenlichte getroffen werden, dehnen sie sich aus, und der Sauerstoffgas-Gehalt steigt darin bis auf 36 Procent.

Humin und Huminsäure in lebenden Pflanzen.

Lucas**) hat darzulegen gesucht, dass Humin und Huminsäure in lebenden Pflanzen vorkommen können, und dass der schwarze Stoff in dem Brande des Getreides Humin und Huminsäure

---

*) Ann. de Ch. et de Phys. II, 535.

**) Ann. der Chem. und Pharmac. XXXVII, 90.

enthält. Er extrahirte den brandigen schwarzen Stoff zunächst mit Aether, welcher Fett auflöste, darauf mit Ammoniak, welches Huminsäure aufnahm, und dann wurde der Rest durch 24stündige Maceration mit kalter Kalilauge aufgelöst, wobei eine schwarze Flüssigkeit entstand, aus welcher Säuren Huminsäure fällten. Aber er hat diese nicht analysirt. Nicht alle in Alkali löslichen, schwarzen Stoffe, die durch Säuren daraus wieder gefällt werden, sind Huminsäure. Die Anzahl solcher Körper ist sehr gross, und es ist erforderlich, einen solchen Stoff mit Umsicht und Genauigkeit zu analysiren, um zuverlässig entscheiden zu können, ob er Huminsäure ist oder nicht.

Vegetabilische Säuren. Krystallform verschiedener Pflanzensäuren.

Wackenroder*) hat auf die Gleichgültigkeit aufmerksam gemacht, mit der man im Allgemeinen in chemischen Lehrbüchern in Rücksicht auf die genaue Bestimmung der Formen krystallisirter Körper verfährt. Diese Bemerkung ist sehr richtig; aber es kann dies auch nicht anders sein. Die Krystallographie ist in ihrer Entwicklung begriffen, die sie hauptsächlich den Bestrebungen der Mineralogen verdankt. Künstlich hervorgebrachte Krystalle sind sehr wenig zum Gegenstande genauer Studien gemacht worden, und, wenn auch einige davon genau bestimmt worden sind, so ist doch die Anzahl derselben im Verhältnisse zu der der nicht bestimmten so geringe, dass sie noch zu Ausnahmen gehören. Leider hat man bis jetzt auch das Studium der Krystallographie als so ausschliesslich der Mineralogie angehörig betrachtet,

*) Journ. für pract. Chemie, XXIII, 202.

dass die meisten Leser chemischer Lehrbücher, welche sich nicht vorher mit Mineralogie beschäftigt haben, keine Krystallbeschreibung verstehen, welche, wenn sie vollständig sein soll, ausserdem ziemlich lang ausfällt. Die blosse Beschreibung der Formen krystallisirter Körper und deren gewöhnlichsten secundären Formen würde sicher ein Paar gewöhnliche Bände füllen. Man weicht daher gern einer so weitläufigen Zugabe aus, bis die Leser im Allgemeinen daraus Nutzen zu ziehen verstehen. Fügt man hier noch den Umstand hinzu, dass verschiedene Krystallographen sich einer verschiedenen Terminologie und meist auch ungleicher Bezeichnungsweisen bedienen, so sieht man leicht ein, dass die Zeit noch nicht da ist, genauere Krystallbeschreibungen in chemischen Lehrbüchern einzuführen. Gegenwärtig würde es für die Wissenschaft ein grosser Gewinn sein, wenn ein Krystallograph eine besondere Arbeit über die Formen aller bekannten krystallisirten Körper herausgeben wollte, auf die man in den Lehrbüchern der Chemie bei der Beschreibung der Körper hinweisen könnte. Ich hege noch immer die Hoffnung, dass die ungewöhnlichen Arbeiten, welche in dieser Beziehung von Mitscherlich ausgeführt worden sind, durch ihre ausführliche Mittheilung im Druck früher oder später für die Chemiker allgemeiner fruchttragend werden sollen. Aber ich komme von dieser Abschweifung wieder auf die Arbeit von Wackenroder, welche zu jener Veranlassung gegeben hat, zurück. Derselbe geht die Krystallformen von 14 stickstofffreien Pflanzensäuren durch und zeigt die Verschiedenheiten in den Angaben, welche darüber

in den Lehrbüchern der Chemie vorkommen, und welche ausweisen, wie wenig Aufmerksamkeit man diesem Gegenstande im Allgemeinen gewidmet hat. Ich beschränke mich hier nur auf die Angabe der Grundformen:

Oxalsäure, schiefes rhombisches Prisma.
Benzoësäure, gerades rhombisches Prisma.
Zimmetsäure, schiefes rectanguläres Prisma.
Bernsteinsäure, dasselbe.
Brenzweinsäure, wahrscheinlich dasselbe.
Mekonsäure, gerades rhombisches Prisma.
Aepfelsäure, wahrscheinlich ein rhombisches Prisma, die Art noch ungewiss.
Chinasäure, schiefes rhombisches Prisma.
Citronensäure, gerades rhombisches Prisma.
Traubensäure, schiefes rhombisches Prisma.
Weinsäure, dasselbe.
Schleimsäure, schiefes rhombisches Prisma.
Gallussäure, gerades rhombisches Prisma.
Catoechusäure, wahrscheinlich ein rhombisches Prisma, dessen Art nicht bestimmt werden kann.

Essigsäure. Varietät davon. Acidum pseudoaceticum.

Nöllner *) hat eine neue Säure beschrieben, welche viele Aehnlichkeit mit der Essigsäure besitzt, aber auch solche Abweichungen davon zeigt, dass er sie als eine davon bestimmt verschiedene Säure betrachtet, die er *Acidum pseudoaceticum*, *Pseudoessigsäure*, nennt.

Er hat sie auf folgende Weise erhalten: Es wird eine Mutterlauge vom Weinstein, oder auch roher Weinstein, welcher noch etwa 20 Procent hefeartiger Theile enthält, mit Kalkhydrat gesät-

*) Ann. der Chem. und Pharm. XXXVIII, 299.

tigt. Dabei entsteht zugleich lösliches weinsaures Kali, welches mit Gyps gekocht wird, wodurch man schwefelsaures Kali in der Lösung erhält, welches ausgewaschen wird. Die hierbei erhaltenen Portionen von weinsaurer Kalkerde überlässt man in noch feuchtem Zustande an heissen Sommertagen der freiwilligen Gährung, bei welcher sich viel Kohlensäure entwickelt. Zuletzt wird Schwefelsäure zugemischt, welche aufs Neue (aus neugebildetem kohlensaurem Kalk) Kohlensäuregas austreibt, und dann das entstandene saure Liquidum destillirt, wobei die neue Säure im verdünnten Zustande übergeht.

Aus rohem Weinstein hat er auf diese Weise ohne Kalk nichts anders als Essigsäure erhalten, und er schliesst daraus, dass die Kalkerde prädisponirend zur Bildung dieser Säure einwirke.

Die erhaltene destillirte Säure wird mit kohlensaurem Bleioxyd gesättigt, die Lösung des Bleisalzes zum Krystallisiren abgedunstet, die Krystalle von ihrem Krystallwassergehalt befreit, und das wasserfreie Salz mit Schwefelsäure destillirt, wobei die concentrirte Säure übergeht. Sie ist dann im Ansehen und Geruch der concentrirten Essigsäure vollkommen ähnlich, aber dieser Geruch nach Essigsäure verschwindet, wenn man sie mit Wasser verdünnt, und es kommt hierdurch ein anderer sehr unangenehmer hervor, der einige Aehnlichkeit mit dem Geruch von sauer gewordenem Kleister, von Menschenschweiss oder von Schweitzerkäse hat, und dieser Geruch haftet lange an den Fingern oder andern Körpern, welche damit in Berührung kommen.

Von den Salzen, welche diese Säure bildet,

sind einige so ähnlich denen der Essigsäure, dass sie nicht davon unterschieden werden können, aber die Salze, welche sie mit Natron, Talkerde und Bleioxyd bildet, sind davon so abweichend, dass sie sichere Mittel sind, um sie von der Essigsäure zu unterscheiden. Ausserdem gibt er an, dass die Sättigungscapicität dieser neuen Säure geringer sei, als die der Essigsäure. Fast alle ihre Salze haben die Eigenschaft, dass sie auf Wasser geworfen, in eine rotirende Bewegung kommen, welche der ähnlich ist, die Kampher darauf hervorbringt, und welche bei den Salzen von Blei und Baryt verhindert wird, wenn sie eine gewisse Portion ihrer Base mit Kohlensäure oder mit Schwefelsäure verbunden enthalten.

Bleisalz. Das *neutrale* Bleisalz schiesst in blumenkohlähnlichen Massen an, ganz so, wie man diese häufig bei der Bereitung des Bleizuckers aus Holzessig erhält. Es schmilzt in der Wärme, verliert Säure und wird basisch. Zerfliesst in einer sehr feuchten Luft.

Das *basische Bleisalz* wird durch Kochen der Auflösung des neutralen Salzes mit überschüssigem Bleioxyd erhalten. Wird diese Lösung in einem gegen Luftwechsel geschützten Gefässe bei einer Temperatur, die nicht $+5^0$ übersteigt, sich selbst überlassen, so fängt sie, auch wenn sie nicht concentrirt ist, nach 14 Tagen an Krystalle abzusetzen, was noch eine Woche fortdauert. Die Krystalle sind grosse, wasserklare Octaëder, so ähnlich den Alaunkrystallen, dass sie im Ansehen nicht davon unterschieden werden können. Diese Krystalle können nicht in einer Temperatur existiren, welche $+15^0$ oder $+16^0$ übersteigt,

aber bei niedrigerer Temperatur können sie in einem verschlossenen Gefäss aufbewahrt werden. Beim Erhitzen fangen sie sogleich an trübe zu werden und in eine Lösung und in ein pulverförmiges Salz zu zerfallen. Geschieht diese Veränderung auf der Hand, so empfindet man ein starkes Gefühl von Kälte. In trockner und sehr kalter Luft verwittern sie, wobei über 42 Procent Krystallwasser verloren gehen. Bringt man diese Krystalle in eine Temperatur von $+50^0$ bis $+60^0$, so löst sich ein Theil von dem abgeschiedenen Salz in der Flüssigkeit auf und schiesst daraus bei gewöhnlicher Lufttemperatur wieder an, aber erst nach einer Woche, in tafelförmigen Krystallen, welche weniger Krystallwasser enthalten und sich besser aufbewahren lassen.

Hat man die Lösung dieses Salzes zu weit eingekocht, bevor man sie zum Krystallisiren in die Kälte stellt, so erhält man nach 12 bis 24 Stunden eine warzenähnliche Masse, die, nach dem Abgiessen der Mutterlauge, in wärmere Luft gestellt, mit knisterndem Geräusch ähnlich dem von elektrischen Funken zerspringt.

Vermischt man eine sehr verdünnte und kochend heisse Lösung dieses Salzes in Wasser mit ein wenig kaustischem Ammoniak, so setzt sie beim Erkalten ein noch basischeres Salz in feinen, fast mikroscopischen Krystallen ab.

Ist das Salz durch einen geringen Eisenoxyd-Gehalt (höchstens 1 Procent) verunreinigt, so schiesst es mit rubinrother Farbe an. Beim Erhitzen der Lösung dieses Salzes fällt das Eisenoxyd daraus nieder und die Lösung wird farblos. Lässt man aber das Eisenoxyd in der Flüssigkeit

an einem kalten Ort liegen, so löst es sich wieder auf und die Flüssigkeit gibt wieder rothe Krystalle.

Das *Silberoxydsalz* ist schwer löslich und dem essigsauren Silberoxyd ganz ähnlich. Im Lichte schwärzt es sich sogleich. Besteht aus 61,3 Silberoxyd und 38,7 Säure. Wäre es sicher, dass das Salz wasserfrei gewesen ist, so würde dies ein Atomgewicht von 916,43 ausweisen.

Das *Quecksilberoxydsalz* ist ebenfalls dem essigsauren Salz ähnlich. Das *Kupferoxydsalz* schiesst in blaugrünen, sechsseitigen Tafeln an, die in trockner Luft verwittern. Das basische Salz ist dem Grünspan ähnlich. Das *Talkerdesalz* schiesst in Warzen an, die nur in sehr feuchter Luft zerfliessen. Das *Kalkerdesalz* ist dem essigsauren ähnlich. Das *Baryterdesalz* krystallisirt warzenförmig in zusammengewebten feinen Fasern. Das *Natronsalz* schiesst in unregelmässigen, in der Luft leicht feucht werdenden Octaedern an. Nach stärkerer Verdunstung erstarrt es zu einer talgähnlichen Masse, und nach noch stärkerer Concentrirung schiesst es in feinen rechtwinkligen Prismen an, die in der Luft oberflächlich verwittern, und welche auch aus Alkohol erhalten werden können.

Nöllner hat die Güte gehabt, mir eine Portion von dem basischen Bleisalz dieser Säure zu übersenden. Beim Oeffnen des Gefässes war der Geruch nach Buttersäure unverkennbar. Ich zersetzte eine Portion von diesem Salz in Wasser mit Schwefelsäure, filtrirte und schüttelte die saure Flüssigkeit wiederholt mit Aether, und die-

ser zog daraus Buttersäure aus *). Die Säure, welche nach der freiwilligen Verdunstung einer kleinen Portion von der Aetherlösung zurückblieb, war unverkennbar Buttersäure. Ich destillirte dann den Aether über ein Gemisch von Baryterdehydrat und Wasser (weil mit dem Aether viel Buttersäure weggeht), und erhielt buttersaure Baryterde in dem Wasser, aus dem bis auf dem letzten Tropfen dieses Salz in feinen, nadelförmigen Krystallen anschoss, die, auf Wasser geworfen, darauf umher fuhren, bis sie sich darin aufgelöst hatten. Die mit Aether ausgezogene Flüssigkeit wurde mit kohlensaurem Baryt gesättigt, worauf sie bei der Verdunstung noch mehr buttersaure Baryterde lieferte; aber zuletzt bildete sich eine blumenkohlähnliche Krystallisation, so wie Nöllner das Bleisalz beschrieben hat. Diese wurde eingetrocknet und mit wasserfreiem Alkohol ausgekocht, worin sich buttersaure Baryterde löste mit Zurücklassung von essigsaurer Baryterde, die aus Wasser in geruchlosen Nadeln anschoss, welche sich auf Wasser nicht bewegten. Da das Atomgewicht der Buttersäure = 973,9 ist, und Nöllner das Atomgewicht seiner Säure = 961 fand, so ist es klar, dass sie nicht viel Essigsäure enthalten haben konnte. — In jeder

*) Bei dem ersten dieser Versuche hatte ich zu wenig Schwefelsäure zugesetzt, und das Bleisalz nicht abgeschieden, sondern ich schüttelte es mit Aether, der sich damit ganz und gar zu einem Magma vereinigte. Durch alsdann hinzugefügte überschüssige Schwefelsäure wurde das Bleisalz zersetzt, und der Aether veranlasst, sich wieder abzuscheiden und oben auf zu schwimmen.

Beziehung ist eine solche Production der Buttersäure höchst merkwürdig.

Weinsäure. Krystallform des weinsauren Kalis.

Hankel *) hat die Krystalle vom neutralen weinsauren Kali beschrieben. Man erhält sie sehr gross bei der freiwilligen Verdunstung einer nicht gar zu concentrirten Lösung. Ihre Form gehört dem rhombischen System an. Die einfachsten bilden vertikale Prismen mit stark abgestumpften Seitenkanten, so dass sie 8seitige Prismen vorstellen, die an dem einen Ende zweiseitig zugespitzt und an dem anderen Ende schief abgestumpft sind, oder es sind ausser dieser Abstumpfungsfläche auch noch mehrere andere Flächen vorhanden, die aber gegen die zweiseitige Zuspitzung immer unsymmetrisch sind. Aber dieser Mangel an Symmetrie ist hier, wie gewöhnlich, mit elektrischer Polarität durch Temperatur-Veränderung begleitet. Das zweiseitig zugespitzte Ende erhält durch Erwärmung —E, durch Abkühlung +E, und es scheint stärker elektrisch zu sein, als das entgegengesetzte Ende. Die Erhitzung braucht nicht besonders stark zu sein. Saures weinsaures Kali besitzt diese Eigenschaft nicht.

Vergleichung der Formen der weinsauren Salze mit denen der traubensauren.

De la Provostaye **) hat eine Vergleichung angestellt zwischen den Krystallen einiger Verbindungen der Weinsäure und der Traubensäure, und er hat diese ausführlich krystallographisch beschrieben. In Rücksicht auf die Einzelheiten muss ich auf die Abhandlung verweisen. Die allgemeinen Resultate davon können in Folgendem zusammengefasst werden: Die Verbindungen der

*) Poggend. Ann. LIII, 620.

**) Ann. de Ch. et de Phys. III, 129.

Weinsäure und Traubensäure sind im wasserfreien Zustande oder mit einer gleichen Anzahl von Wasseratomen nicht isomorph. Die Krystalle der *Weinsäure* gehören zu dem monoklinoëdrischen System (prism. rectang. oblique). Die Krystalle der *Traubensäure* gehören dem triklinoëdrischen System an (prism. oblique, à base de parallél. obliquangle). *Weinsaures Kali* sieht so regulär aus, dass man im ersten Augenblicke glaubt, es müsse zu dem rhombischen System gehören. Aber so verhält es sich damit nicht. Die Winkelmessung weist aus, dass es in das monoklinoëdrische System gehört (Vergl. Hankel's vorhin mitgetheilte Angabe). *Weinsaures Natron* aber gehört in das rhombische System. *Weinsaures Ammoniak* gehört dem monoklinoëdrischen System an (prism. rect. oblique), aber die Axen haben nicht dieselbe relative Grösse, wie die des weinsauren Kalis. *Traubensaures Ammoniak* gehört in das rhombische System (prism. rect. droit). Das *Doppelsalz von weinsaurem Kali und weinsaurem Ammoniak* ist isomorph mit weinsaurem Kali. *Zweifach weinscures Ammoniak und zweifach weinsaures Kali* sind isomorph, und sie gehören zu dem rhombischen System (prism. rectang. droit). Die *Doppelsalze der Weinsäure von Antimonoxyd mit Kali und mit Ammoniak* sind isomorph. Ihre Krystalle sehen wie Tetraëder aus, aber sie sind zusammengesetzter; sie sind ein Rhombenoctaëder, das an den Spitzen mit zwei basischen Facetten endigt. *Traubensaures Antimonoxyd-Kali* gehört zu dem rhombischen System, es bildet ein gerades vierseitiges Prisma, welches sich in eine Pyramide von rhombischer Basis

endigt. *Weinsaures Antimonoxyd-Natron* ist mit dem Kalisalze nicht isomorph.

Ich führte im letzten Jahresberichte, S. 248, Wackenroder's Untersuchung über krystallisirte Citronensäure an, welche derselbe zufolge der Analyse aus $C^{12}H^{16}O^{14} = \dot{H}^2\bar{C}^3$ bestehend gefunden hatte, indem er ausserdem gefunden zu haben glaubte, dass keine andere Verbindung der Citronensäure mit Wasser hervorgebracht werden könne, widersprechend den Angaben, welche ich in einer ältern Arbeit darüber gemacht hatte, nämlich dass drei verschiedene Säuren existiren, $\dot{H}\bar{C}$, $\dot{H}^2\bar{C}^3$ und $\dot{H}^4\bar{C}^3$. Dieser Gegenstand ist von Marchand *) wieder aufgenommen worden. Derselbe hat eine im Handel vorkommende Säure analysirt, die bei 3 damit gemachten Analysen der Formel $C^{12}H^{20}O^{16} = \dot{H}^4\bar{C}^3$ entsprach, und welche bei der Fatiscirung im luftleeren Raum über Schwefelsäure in $\dot{H}^2\bar{C}^3$, oder in dieselbe Säure, welche Wackenroder analysirt hat, verwandelt wurde. Als er diese Säure, auf die von mir früher gezeigte Weise, in kochendem Wasser bis zur Sättigung auflöste, und die Lösung durch Erkalten krystallisiren liess, erhielt er Krystalle, die zwar zu demselben Krystallsystem gehörten, wie die gewöhnlichen, nämlich zu dem rhombischen (ein und einaxigen) System, welche aber nach G. Rose's Untersuchung nicht damit isomorph sind. Diese Krystalle wurden analysirt und das Resultat der Analyse entsprach der Formel $\dot{H}\bar{C}$, oder dem Wassergehalt, welcher beim

Citronensäure. Wassergehalt derselben.

*) Journ. für pract. Chemie, XXIII, 60.

Sättigen der Säure mit Basen zu neutralen Salzen gerade ausgewechselt wird. Diese Krystalle verwitterten nicht, aber sie verloren im luftleeren Raume über Schwefelsäure 2,2 Procent Wasser, ohne dass sie trübe wurden, und dabei gingen sie in $\dot{H}^2\bar{C}^3$ über. Marchand scheint vorzugsweise anzunehmen, dass dieses Wasser nicht chemisch gebunden darin enthalten sei, sondern anhängender Feuchtigkeit angehöre. Dies scheint mir nicht hinreichend motivirt zu sein. Es ist keinesweges bestimmt, dass ein Verlust von chemisch gebundenem Wasser nothwendig eine Undurchsichtigkeit zur Folge haben müsse. Wenn die neutralen Salze der Citronensäure $= \dot{R}\bar{C}$ sind, so ist es natürlich, auch eine entsprechende Wasserverbindung vorauszusetzen, und wenn die Analyse genau diese ausweist, so scheint mir die Annahme am wahrscheinlichsten, dass sie hier auch wirklich erhalten worden war, dass sie aber durch die Tension des Wassers im luftleeren Raume in die mit einem geringeren Wassergehalt übergegangen ist, ohne dass der geringere Wasserverlust eine Undurchsichtigkeit veranlasst hat.

Aepfelsäure, und bis jetzt nicht untersuchte Salze derselben.

Ueber die Apfelsäure und über die Salze derselben ist eine schöne Arbeit von Hagen *) ausgeführt worden. Er hat diese Säure nach einer Vorschrift von Liebig auf folgende Weise dargestellt: der Saft von Vogelbeeren wird in einem kupfernen Kessel bis zum Kochen erhitzt und dann mit kleinen Portionen in Wasser aufgeschlämmten Kalkerdehydrats nach einander vermischt, bis die Flüssigkeit nur noch unbedeutend

*) Ann. der Chemie und Pharmacie XXXVIII, 257.

sauer reagirt. Er darf nicht übersättigt werden, weil durch überschüssiges Kalkerdehydrat auch der Farbstoff der Beeren ausgefällt und ein unreines Praeparat erhalten wird. Man lässt dann die Flüssigkeit einige Stunden lang kochen, wobei aromatisch riechende Dämpfe weggehen und neutraler äpfelsaurer Kalk fast vollkommen weiss niederfällt, der mit einem Löffel herausgenommen wird. Wenn sich kein Kalksalz mehr daraus absetzt, lässt man die Flüssigkeit erkalten, wobei sich noch ein wenig Kalksalz absetzt. Der erhaltene äpfelsaure Kalk wird mit kaltem Wasser gut ausgewaschen. Dann sättigt man mit diesem Salz ein heisses Gemisch von 1 Th. Salpetersäure mit 10 Th. Wasser, so lange sich davon in diesem noch etwas auflösen will, und lässt die geklärte heisse Lösung erkalten, wobei saure äpfelsaure Kalkerde auskrystallisirt, die aufs Neue in kochendem Wasser aufgelöst und umkrystallisirt wird, wodurch man sie vollkommen rein erhält. Aus der in der Wärme bereiteten Lösung dieses Kalksalzes wird die Aepfelsäure mit essigsaurem Bleioxyd gefällt und das ausgewaschene Bleisalz durch Schwefelwasserstoff zersetzt, welche Zersetzung zur Vollendung zuletzt der Unterstützung von Wärme bedarf. Die Lösung der Säure wird abfiltrirt und im Wasserbade zur Syrupconsistenz verdunstet, worauf sie nach einigen Tagen zu einer krystallisirten Masse erstarrt.

Das *Barytsalz* ist leicht löslich in Wasser und setzt sich nach der Verdunstung in gelinder Wärme in krystallinischen Schuppen ab, welche aus $\dot{Ba}\bar{Ma} + \dot{H}$ bestehen. Bei $+ 30^{0}$ verliert dieses Salz die Hälfte seines Wassers, wird $2\dot{Ba}\bar{Ma}$

$+\dot{H}$, und bei $+100^{0}$ wird es wasserfrei. Beim Kochen seiner Lösung in Wasser fällt wasserfreies Salz nieder.

Das *Strontiansalz* schiesst in warzenförmigen Massen an, und besteht nach dem Trocknen in der Luft aus $2\dot{Sr}\overline{Ma}+3\dot{H}$. Wird es dann bei $+100^{0}$ getrocknet, so geht ein Drittheil von dem Wasser weg, während $\dot{Sr}\overline{Ma}+2\dot{H}$ zurückbleibt.

Das *Kalkerdesalz* wird in zwei Modificationen erhalten. Sättigt man die Aepfelsäure mit Kalkerdehydrat oder mit Kreide, oder kocht man die Auflösung des sauren Salzes in Wasser längere Zeit, so fällt das Salz in harten Körnern nieder, die zwischen den Zähnen knirschen. Dieses Salz ist wasserfrei und $=\dot{Ca}\overline{Ma}$.

Sättigt man dagegen eine Lösung des sauren Salzes mit kaustischem oder kohlensaurem Alkali, und verdunstet dann die Flüssigkeit in gelinder Wärme, so schiesst kein Doppelsalz daraus an, sondern äpfelsaurer Kalk mit Krystallwasser in glänzenden harten Krystallen, welche $=2\dot{Ca}\overline{Ma}+5\dot{H}$ sind. Diese verlieren bei $+100^{0}$ ein Atom Wasser und verwandeln sich dabei in eine porcellanartige Masse $=\dot{Ca}\overline{Ma}+2\dot{H}$.

Der *zweifach äpfelsaure Kalk*, bereitet auf die vorhin angeführte Weise, krystallisirt in grossen, gestreiften Octaëdern mit rhombischer Basis und gerade abgestumpfter Endfläche. Er besteht aus $\dot{Ca}\overline{Ma}^{2}+7\dot{H}$, und verwandelt sich bei $+100^{0}$ unter einem Verlust an Wasser, der nicht genau bestimmt werden konnte, in eine zähe Masse, welche sich in Fäden ziehen lässt.

Das *Talkerdesalz* schiesst aus einer bis zur Salzhaut abgedunsteten Lösung in Krystallen an, welche $= \dot{M}g\overline{M}a + 5\dot{H}$ sind, und welche bei $+ 100^0$ vier Atome Wasser verlieren, mit Zurücklassung von $\dot{M}g\overline{M}a + \dot{H}$. Diese Verbindung fällt aus einer Auflösung des Salzes beim Vermischen mit Alkohol wasserfrei nieder. Beim Erhitzen schmilzt es partiell, so dass es in Fäden gezogen worden kann, wie dies auch mit dem Bleioxydsalz der Fall ist.

Die *zweifach äpfelsaure Talkerde* schiesst aus einer mit Aepfelsäure versetzten Auflösung des neutralen Salzes in schönen platten Prismen an, die aus $\dot{M}g\overline{M}a^2 + 4\dot{H}$ bestehen. Bei $+ 100^0$ verlieren diese 2 Atome Wasser, und in höherer Temperatur schmelzen sie.

Das *Zinkoxydsalz*, bereitet aus der Säure mit kohlensaurem Zinkoxyd in einer Temperatur, die nicht $+ 30^0$ übersteigt, setzt sich nach einiger Ruhe in kleinen glänzenden Krystallen ab, welche $= \dot{Z}n\overline{M}a + 3\dot{H}$ sind, und welche bei $+ 100^0$ wasserfrei werden. Geschieht die Bereitung dieses Salzes bei einer Temperatur über $+ 30^0$, so scheidet sich beim Erkalten ein gebildetes basisches Salz ab, und aus der rückständigen Lösung schiesst darauf ein Salz an, welches zwar mit dem eben erwähnten einerlei Zusammensetzung, aber eine andere Krystallform hat. Bei $+ 100^0$ hält es mit grosser Hartnäckigkeit eine Portion Wasser zurück, die entweder 1 At. auf 1 At. Salz beträgt, oder, womit die Analyse besser übereinstimmt, 3 Atome Wasser auf 4 Atome Salz. Das *saure*

Salz derselben Base, welches schon Braconnot beschrieben und analysirt hat, fand Hagen, gleich wie sein Vorgänger, aus $\dot{Z}n\overline{M}a^2 + 3\dot{H}$ zusammengesetzt. Das *basische Zinkoxydsalz* wird erhalten, wenn man die Säure mit kohlensaurem Zinkoxyd im Ueberschuss kocht und die klare Lösung abscheidet, welche dann beim Erkalten eine zitternde Gallerte bildet, die durch Verdünnung mit mehr Wasser und anhaltendes Kochen sich in ein sandiges Pulver verwandelt, welches aus $3\dot{Z}n\overline{M}a\dot{H} + \dot{Z}n$ besteht, d. h. welches 4 Atome Basis und 3 Atome Wasser auf 3 Atome Säure enthält. Bei $+ 200^0$ verändert sich dieses Salz auf die Weise, dass 4 Atome Wasser, d. h. 1 Atom mehr, als das Salz enthält, weggehen, und eine Verbindung zurückbleibt, welche aus $4\dot{Z}n + C^{12}H^{10}O^{11}$ zusammengesetzt ist. Diese Veränderung ist von derselben Art, welche die meisten citronensauren Salze bei derselben Temperatur erleiden, und das Salz besteht nun aus $\dot{Z}n\overline{M}a^2 + \dot{Z}nC^4H^2O^3$. Das letztere Glied ist jedoch nicht aconitsaures, sondern fumarsaures Zinkoxyd. Hagen hat durch Kochen mit Wasser dieses Salz ausgezogen und daraus die Fumarsäure abgeschieden, was auf keine Weise mit dem nicht erhitzten basischen Zinksalze glückte. Dagegen fand er, dass alle neutralen äpfelsauren Salze der stärkeren Basen, z. B. der feuerbeständigen Alkalien und der alkalischen Erden, bei $+ 250^0$ bis $+ 300^0$ sich ganz und gar in fumarsaure Salze verwandeln, aus denen er mit Leichtigkeit die Fumarsäure darstellte, erkennbar an ihrer Zusammensetzung und ihren Eigenschaften. Es ist noch nicht versucht worden, wie sich

die citronensauren Salze in dieser höheren Temperatur verhalten.

Zweifach äpfelsaures Kupferoxyd wird aus trocknem Kupferoxydhydrat erhalten, wenn man eine Auflösung von Aepfelsäure lange Zeit kalt darauf einwirken lässt. Die Lösung ist blau und setzt nach der Verdunstung bei + 30° bis 40° smalteblaue Krystalle ab, die aus $\dot{C}u\overline{M}a^2 + 3\dot{H}$ bestehen. Bei + 100° verlieren sie 2 von diesen Wasseratomen.

Hagen hat in seiner Abhandlung die Aepfelsäure zu den zweibasischen Säuren gezählt, und ihr Atomgewicht doppelt so hoch berechnet, als wir es gewöhnlich annehmen. Diese Ansicht gründet er auf die Eigenschaft verschiedener äpfelsaurer Salze, sich mit Wasser in weniger gewöhnlichen Verhältnissen zu verbinden, z. B. 2 Atome Salz mit 1 und mit 5 Atomen Wasser, was er aus dem Grunde als nicht annehmbar betrachtet, dass es die Verbindung von 1 Atom Salz mit ½ und mit 2½ Atomen Wasser ausweisen würde. Dieser Grund zu der Verdoppelung des Atomgewichts der Säure ist jedoch von derselben Art, als wenn man die Schwefelsäure zu einer zweibasischen Säure machen wollte, weil es ein schwefelsaures Salz gibt, welches $= 2\dot{C}a\dddot{S} + \dot{H}$ ist (Jahresb. 1840, S. 255).

Ueber den äpfelsauren Kalk und dessen Anwendung zur Darstellung der reinen Aepfelsäure hat auch Wackenroder*) Versuche angestellt. Derselbe hat bei der Fällung der Auflösung des Kalksalzes mit Bleizucker und auch mit Bleiessig

*) Archiv der Pharmac. XXIV, 290 und XXV, 58.

ein Doppelsalz von Bleioxyd und Kalkerde ausgefällt und also eine kalkhaltige Aepfelsäure erhalten. Im Fall eine solche Neigung für die Bildung dieses schwerlöslichen Doppelsalzes stattfindet, so dürfte sie jedoch verhindert werden können, wenn man die Lösung des Kalksalzes in die des Bleisalzes tropft, besonders wenn das letztere salpetersaures Bleioxyd in verdünnter Auflösung ist. Wackenroder fällt die kochende Auflösung des sauren Kalksalzes mit Barytwasser im Ueberschuss, kocht den Niederschlag mit der Flüssigkeit, filtrirt, wäscht, zersetzt die Lösung mit einer abgepassten Quantität Schwefelsäure, verdunstet, versetzt die Flüssigkeit bei einer gewissen Concentration mit ein wenig saurem äpfelsaurem Kali, fällt dann die Flüssigkeit mit vielem 96procentigem Alkohol, filtrirt, und verdunstet, zuerst in gelinder Wärme und dann im luftleeren Raume.

Bernsteinsäure mit Schwefelsäure.

Fehling *) hat ein sehr interessantes Product aus der Einwirkung der Schwefelsäure auf Bernsteinsäure beschrieben. Lässt man reine und trockne Bernsteinsäure bei äusserer Abkühlung die Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure absorbiren, so erhält man eine durchsichtige, braune, zähe Masse, ohne dass sich dabei schwefligsaures Gas bildet, was sich überhaupt nicht entwickelt, wenn die Bernsteinsäure frei von anhängendem Brandöl ist. Wird diese zähe Masse auf ein Mal mit kaltem Wasser verdünnt, so scheidet sich der grösste Theil der Bernsteinsäure unverändert wieder ab; aber dies geschieht nicht, wenn man die Masse erst einige Stunden lang in der Wärme des Was-

*) Ann. der Chem. und Pharmac. XXXVIII, 285.

serbades erhält, oder wenn man sie vorher 15 bis 24 Stunden lang der Feuchtigkeit der Luft ausgesetzt hatte, sondern die Flüssigkeit enthält dann eine gepaarte Schwefelsäure, welche aber von den bisher bekannten in mehreren Eigenschaften abweicht. Die Lösung wird mit kohlensaurem Bleioxyd behandelt, um die freie Schwefelsäure daraus abzuscheiden, und wenn die oben aufstehende Flüssigkeit nicht mehr durch Chlorbarium oder durch salpetersaure Baryterde gefällt wird, filtrirt man sie und fällt sie mit neutralem essigsaurem Bleioxyd. Der gut ausgewaschene Niederschlag wird durch Schwefelwasserstoff zersetzt, und die filtrirte Flüssigkeit im luftleeren Raume verdunstet, wobei aus der, zuletzt syrupdick gewordenen Lösung warzenförmige Krystalle anschiessen, welche jedoch weich und feucht bleiben und in der Luft schnell zerfliessen. Diese Säure verbreitet beim Erhitzen nicht die reizenden Dämpfe, welche die Bernsteinsäure gibt, sondern sie wird zersetzt, unter Zurücklassung einer schwer verbrennbaren Kohle. Sie schmeckt stark sauer, löst sich leicht in Alkohol und Wasser, treibt Essigsäure aus ihren Verbindungen, und verbindet sich mit Basen vorzugsweise in dem Verhältnisse, dass 1 Atom Säure 3 Atome Base aufnimmt. Nach Fehling's Idee ist sie eine vierbasische Säure, weil in ihren Salzen, nach seiner Ansicht, die Basenatome, welche an 4 fehlen, durch Wasseratome ersetzt betrachtet werden müssen.

Fehling leitet aus mehreren, mit Sorgfalt ausgeführten Analysen der Salze folgende Formel für die Zusammensetzung dieser Säure im kry-

stallisirten wasserhaltigen Zustande ab: $C^8H^4O^5 + \dddot{S} + 4\dot{H}$. Aus 2 Atomen Bernsteinsäure $= 2C^4H^4O^3$ und $2\dddot{S}$ entsteht dann diese Säure auf die Weise, dass das eine Atom Bernsteinsäure seinen ganzen Wasserstoffgehalt verliert, von dem die Hälfte 1 Atom Sauerstoff aus der Bernsteinsäure und die andere Hälfte 1 Atom Sauerstoff aus der Schwefelsäure wegnimmt, worauf $C^8H^4O^5 + S^2O^5$ übrig bleiben. Diese Erklärung ist jedoch vollkommen willkührlich. Er hat durch keinen entscheidenden Versuch dargelegt, dass so viel Wasserstoff und Sauerstoff aus der Verbindung abgeschieden wird. Was er analysirte, enthielt Wasser, oder wenigstens hat er nach Gutdünken alles das für chemisch gebundenes Wasser gehalten, was mehr erhalten wurde, als die aufgestellte Formel ausweist. Die Theorie von den mehrbasischen Säuren hat, gleichwie es meist mit unrichtigen Ansichten der Fall ist, die Augen für die Unsicherheit der Speculation verschlossen. Dass 4 Atome von Säuren, welche grosses Vermögen haben Basen zu sättigen, sich einander so zerstören, dass daraus nur 1 Atom Säure entstehe, und dass dieses Atom dieselbe Sättigungscapacität besitze, wie 3 Atome, hat bei der Idee von mehrbasischen Säuren ganz natürlich geschienen, bis zu dem Grade, dass man eine Säure als vierbasisch betrachten könne.

Werfen wir nun einen Blick auf die angeführten Versuche, so finden wir, dass mehrere bei $+150^0$ bis $+200^0$ getrocknete Salze nach der Analyse aus $8C + 4H + 5O + S^2O^5 + 3\dot{R} + \dot{H}$ bestehen. Es ist dann höchst wahrscheinlich, dass

dieses Wasseratom, welches bei $+ 200^0$ nicht weggeht, nicht Wasser ist, sondern dass es als Wasserstoff und Sauerstoff Bestandtheile der Säure ausmacht, deren Zusammensetzung dann $= C^8H^6O^5 + 2\dddot{S}$ wird. Die wasserhaltige Säure ist dann, gleichwie die Salze, welche vorzugsweise gebildet werden, $= C^8H^6O^5 + 2\dddot{S} + 3\dot{H}$. Wir haben hier also 2 Atome Schwefelsäure. Was das $C^8H^6O^5$ ist, kann natürlicherweise nicht gesagt werden, da, so viel ich mich erinnere, bis jetzt noch kein Körper, der diese Zusammensetzung hat, bekannt geworden ist. Aber er kann sehr gut auch eine Säure sein, und daraus folgt dann ganz natürlich, dass dieses aus 3 Atomen von den Säuren zusammengesetzte Atom 3 Atome Basis sättigt und damit Salze bildet, die zusammengesetzt sind aus $\dot{R}C^8H^6O^5 + 2\dot{R}\dddot{S}$. Reicht die Quantität Base nicht hin, so wird vorzugsweise die Schwefelsäure gesättigt, wobei $C^8H^6O^5$ in die Verbindung mit eintritt. Durch diesen Umstand werden die Verhältnisse dieser Säure verständlich, und ihre Bildung besteht dann ganz einfach darin, dass aus 2 Atomen Bernsteinsäure 1 Atom Wasser austritt und das Uebrige sich zu $C^8H^6O^5$ vereinigt, welches mit den Schwefelsäure-Atomen eine beständige Verbindung eingeht. Dass in dem Umstande, dass das Kalisalz einer solchen Säure beim gelinden Erhitzen mit Kalihydrat die Bildung von schwefliger Säure veranlasst, kein Beweis für die Gegenwart von Unterschwefelsäure liegt, hat Magnus schon vor längerer Zeit dargelegt.

Das *Kalisalz* $\dot{K}^3\varphi$ ($\varphi = 1$ Atom der hier in

Dieser Niederschlag ist $= \dot{P}b^4 \varphi + 3\dot{H}$. Digerirt man ihn mit Essigsäure, so verwandelt er sich in das vorhergehende Salz. Fehling gibt an, dass dieses Salz beim Trocknen in einer Temperatur von $+100^0$ vier Atome Wasser verliert, also auch das Wasseratom, welches nach der vorhergehenden Darstellung zur Constitution der Säure gehört. Aber diese Vermuthung ist ein offenbarer Irrthum, denn er hat das so getrocknete Salz durch Verbrennung analysirt, und bei der einen Analyse 0,493 und bei einer zweiten 0,504 Wasserstoff erhalten, während es nach dem Verlust von 4 Atomen Wasser nicht mehr als 0,328 Wasserstoff enthalten kann. Dagegen entspricht der gefundene Wasserstoffgehalt genau dem Verlust von nur 3 Atomen Wasser. Dieses Salz kann als aus $\dot{P}b^2C^8H^6O^5 + 2\dot{P}b\ddot{S}$ zusammengesetzt angesehen werden.

Gerbsäure. Verwandlung derselben in Gallussäure.

Larocque*) hat verschiedene Versuche über die Verwandlung der Gerbsäure in Gallussäure angestellt. Bekanntlich hat Pelouze gefunden, dass sich reine Gerbsäure, über Quecksilber der Einwirkung von Sauerstoffgas ausgesetzt, unter Entwickelung von Kohlensäuregas allmälig in Gallussäure verwandelt, aber dass diese Verwandlung sehr langsam vor sich geht. Auch hat Robiquet dargelegt, dass diese Metamorphose sehr rasch stattfindet, und nicht des Einflusses von Sauerstoffgas bedarf, wenn man die Lösung der Gerbsäure mit dem Rückstande von extrahirten Galläpfeln vermischt, woraus Robiquet den Schluss zog, dass dieser Rückstand wie ein Gäh-

---

*) Journ. für pract. Chemie, XXIV, 34.

rungsstoff wirke. Diese Frage ist nun der Gegenstand von Larocque's Versuchen gewesen. Derselbe fand, dass eine Lösung der Gerbsäure, vermischt mit dem Pulver von Galläpfeln, welches vorher durch Aether von Gerbsäure befreit worden war, in einer völlig gefüllten und verschlossenen Flasche sich vollständig in Gallussäure verwandelt, innerhalb einer Zeit, in welcher eine gleich starke Lösung von reiner Gerbsäure, zu welcher ausserdem die Luft Zutritt hatte, noch den grössten Theil ihres Gerbsäuregehalts behielt. Dieser wurde auf eine Weise bestimmt, die beachtet zu werden verdient. Er wandte nämlich zur Ausfällung der Gerbsäure nicht Leim an, was immer seine grossen Schwierigkeiten hat, sondern schwefelsaures Chinin, welches die Gerbsäure vollkommen ausfällt. Bei der Metamorphose der Gerbsäure war keine bemerkenswerthe Menge von Gas entwickelt worden. Aus diesen Versuchen scheint hervorzugehen, dass diese Verwandlung der Gährung analog und durch einen Gährungsstoff, welchen die Galläpfel enthalten, bedingt ist. Dass ein solcher darin existirt, hat er dadurch dargelegt, dass die mit Aether extrahirten Galläpfel den Traubenzucker in Gährung bringen, und dagegen Hefe mit der Gerbsäure eine Metamorphose veranlasst, bei welcher diese zerstört und Gallussäure daraus gebildet wird, aber in weit geringerer Quantität, als mit Galläpfelpulver. Anstatt derselben erhält man eine braune, bittere Masse. Blut und Albumin bringen dieselbe Veränderung, wie Hefe, hervor, aber in kürzerer Zeit.

Gleichwie verschiedene Körper verhindernd auf die Weingährung einwirken, so findet auch das-

selbe bei der Verwandlung der Gerbsäure statt. Z. B. Quecksilberoxyd verhindert sie so gut wie ganz.

Versuche, die zu demselben Resultate zu führen scheinen, sind auch von Wackenroder*) angestellt worden. Derselbe bereitete eine Infusion von Galläpfeln, von der ein Theil einige Stunden lang gekocht wurde, wobei sich wenig oder gar keine Gerbsäure zersetzte. Ein Theil von dieser Infusion wurde in eine, ein wenig über die Hälfte damit angefüllte, verschlossene, und der andere Theil in eine offene Flasche gegossen. In eine dritte Flasche wurde eine nicht gekochte Infusion gebracht, und alle 3 Flaschen während 7 Wintermonate an einem nicht geheizten Ort stehen gelassen. In der letzten dieser Flaschen war während der Zeit die Gerbsäure gänzlich in Gallussäure umgeändert. In der ersten hatte sie sich ganz erhalten, und in der zweiten hatte eine geringe Veränderung stattgefunden. Bekanntlich wird die Kraft von Gährungsmitteln durch Kochen zerstört.

Liebig**) hat noch eine andere Methode zur Verwandlung der Gerbsäure in Gallussäure angegeben. Man fällt eine verdünnte Lösung der reinen Gerbsäure mit verdünnter Schwefelsäure und kocht das Gemisch einige Minuten lang, worauf die Gallussäure auskrystallisirt; oder man löst den Niederschlag in reinem Wasser und stellt die Lösung einige Tage in die Wärme, wobei auch Gallussäure erhalten wird.

---

*) Journ. für pract. Chemie, XXIV, 28.

**) Ann. der Chemie und Pharmac. XXXIX, 100.

Wackenroder*) hat eine Monographie der Catechusäure nach eignen Versuchen mitgetheilt. Das Wichtigste daraus ist schon in dem Jahresberichte 1841, S. 299 enthalten; in Betreff der kleineren Einzelheiten muss ich auf die Abhandlung verweisen.

Catechusäure und Brenzcatechusäure.

Die von Reinsch entdeckte Brenzcatechusäure (Jahresb. 1841, S. 301) hat Wackenroder**) ebenfalls zum Gegenstande seiner Untersuchungen gemacht. Er gibt darüber an, dass sie durch trockne Destillation der Catechusäure hervorgebracht und aus dem übergegangenen sauren Wasser erhalten werde. Sie krystallisirt langsam zu einer blättrigen Masse, oder in getrennten platten Prismen, die leicht schmelzen und krystallinisch wieder erstarren, wiewohl sie nicht ganz fest wird. Sie lässt sich fast ohne alle Verkohlung verflüchtigen, und ihre Dämpfe sind sehr reizend. Sie löst sich leicht in Wasser, die Lösung röthet stark das Lackmuspapier, nimmt mit Alkalien und alkalischen Erden sogleich eine gelbe und hernach rothe Farbe an, und wird dabei auf die von Reinsch angegebene Weise metamorphosirt.

Ueber denselben Gegenstand sind ferner Arbeiten von Zwenger***) und von Hagen †) mitgetheilt worden, welche aus dem Grunde den Namen der Catechusäure in *Catechin* verändert haben, weil sie das Lackmuspapier nicht röthet.

Die Catechusäure schmilzt nach Zwenger bei

*) Ann. der Chemie und Pharmac. XXXVIII, 306.

**) Daselbst, S. 309.

***) Daselbst, S. 320.

†) Daselbst, S. 336.

$+ 217^0$ und verliert 1 Atom Wasser. Die krystallinische Säure besteht nach seiner Analyse aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	59,489	20	59,870
Wasserstoff	4,806	20	4,886
Sauerstoff	35,705	9	35,244

Die geschmolzene Säure fand er bestehend aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	62,242	20	62,627
Wasserstoff	4,874	18	4,600
Sauerstoff	32,884	8	32,773

Die krystallisirte Säure ist also $= C^{20}H^{18}O^{8} + \dot{H}$. Er bemerkt, dass diese Analyse nicht mit der von Svanberg (Jahresb. 1837, S. 196), welche $C^{15}H^{10}O^{5} + \dot{H}$ gegeben hat, übereinstimme. Aber da er fand, dass seine Catechusäure sich nicht, wie Svanberg angegeben hat, mit Kalkerde verbindet und keinen Niederschlag in essigsaurer Kalkerde bewirkt, so hält er es für möglich, dass sie nicht einerlei Körper gehabt hätten, weil das Catechu aus mehreren verschiedenen Pflanzen gewonnen wird. Das von ihm angewandte Catechu war das von Bengalen, von Nauclea Gambir abstammend.

Diese Angabe hat eine neue Analyse von Hagen veranlasst, welcher fand, dass die von ihm benutzte Catechusäure die Eigenschaften besass, welche Svanberg davon angegeben hat, aber nicht die Zusammensetzung, welche derselbe gefunden hat.

Die Analysen der Catechusäure gaben folgende Resultate:

	Gefunden.	At.	Berechn.	Gefund.	At.	Berechn.	Gefund.	At.	Berechn.
Kohlenstoff	51,289	14	51,39	57,424	14.	57,61	22,711	14	23,60
Wasserstoff	5,485	18	5,39	5,277	14	4,70	1,933	12	1,65
Sauerstoff	43,286	9	43,22	37,299	7	37,69	13,409	6	13,23
Bleioxyd	—	—	—	—	—	—	61,947	2	61,52

Hieraus folgt also, dass die krystallisirte Säure $= C^{14}H^{12}O^{6} + 3\dot{H}$, die geschmolzene $= C^{14}H^{12}O^{6} + \dot{H}$ und das Bleisalz $= C^{14}H^{12}O^{6} + 2\dot{P}b$ ist.

Hier bleibt immer noch die wichtige Frage zu entscheiden übrig, welche Ursache dem bei diesen Analysen so ungleich gefundenen Kohlenstoffgehalt zu Grunde liegt. Vergleichen wir Svanberg's Analyse der bei $+100^{0}$ in wasserfreier Luft getrockneten Säure, mit Zwenger's Analyse der geschmolzenen Säure, so stimmen sie fast vollkommen überein, und Hagen gibt an, dass die krystallisirte Säure bei $+100^{0}$ ihr Krystallwasser verliere.

	Svanberg.	Zwenger
Kohlenstoff	62,53	62,242
Wasserstoff	4,72	4,874
Sauerstoff	32,75	32,884

Eine solche Uebereinstimmung ist wohl etwas mehr als ein blosser Zufall. Aber auf wessen Seite liegt das Richtige? Dies muss durch neue Versuche erforscht werden. Svanberg fand in dem Bleisalze 60,74 Procent Bleioxyd. Hagen's und Svanberg's Formel unterscheiden sich um 1 Atom Kohlenstoff.

Ueber die *Brenzcatechusäure* gibt Zwenger Folgendes an: Wiewohl sie allerdings ein Product der Metamorphose der Catechusäure ist, so ist doch kein Grund vorhanden, diese vorher zu

reinigen, sondern man bediene sich zu ihrer Bereitung direct des Catechu's. Das bei der trocknen Destillation übergehende saure Wasser ist eine ziemlich concentrirte Lösung der Säure, welche bei + 25° höchstens + 30° der Verdunstung überlassen wird, bis sich darauf eine Krystallhaut zeigt, worauf man sie an einen kalten Ort stellt, wo sie zu einer braunen Salzmasse erstarrt, deren Farbe von andern brenzlichen Stoffen herrührt, vorzüglich von einem Harz, welches sich während der Verdunstung absetzt und abgeschieden werden muss. Man reinigt die Säure am besten durch Sublimation, die sehr leicht in einer Schale geschieht, über die man einen Glastrichter stellt. Das, was zuerst kommt, ist gewöhnlich durch Wasser flüssig, weshalb man den Trichter wechselt, so bald keine Feuchtigkeit mehr mitfolgt. Die in dem ersten Trichter angesammelte Feuchtigkeit enthält viel Säure, und muss deshalb auch benutzt werden. Die Sublimation muss mehrere Male nach einander wiederholt werden, und die Säure ist rein, wenn sie sich nach einiger Zeit nicht mehr in der Luft färbt.

Die Säure sublimirt sich in breiten, stark glänzenden, weissen Blättern, die der sublimirten Benzoësäure ähnlich aussehen. Sie hat einen scharfen, bitteren und brennenden Geschmack, riecht ein wenig brenzlich, schmilzt bei + 126° fängt schon weit unter dieser Temperatur an zu sublimiren; der Dampf davon ist erstickend und reizt zum Husten. Sie kann entzündet werden und brennt mit leuchtender Flamme. Bei der Sublimation bleibt immer ein geringer kohliger

Rückstand zurück. Sie ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, aber keine von diesen Lösungen gibt bei der Verdunstung regelmässige Krystalle. Die Lösung in Wasser färbt sich in der Luft und sie kann nicht verdunstet werden, ohne dass nicht ein Theil der Säure zerstört wird. Diese Lösung reagirt nicht sauer auf Lackmuspapier. Sie kann nicht unverändert mit stärkeren Salzbasen in der Wasserlösung verbunden werden, sie wird selbst durch kohlensaures Alkali metamorphosirt. Dabei wird die Flüssigkeit gelb, grünlich, braun und zuletzt schwarz. Die trockne Säure absorbirt Ammoniakgas, welches sie in der Luft schnell wieder verliert. Eine Lösung von dieser Säure gibt mit essigsaurem Bleioxyd einen weissen, voluminösen Niederschlag. Im Uebrigen wird sie durch andere Metallsalze zersetzt. Die Lösung der Eisenoxydulsalze färbt sie dunkelgrün. Eine verdünnte Lösung der Eisenoxydsalze wird dadurch ebenfalls grün, welche Farbe bald in Braun übergeht, worauf sich ein schwarzer Niederschlag absetzt. In einer concentrirten Lösung geschieht dies sogleich. Essigsaures Kupferoxyd wird davon braun und gibt nach einer Weile einen braunen Niederschlag. Salpetersaures Silberoxyd gibt einen grünlichen Niederschlag, der viel reducirtes Silber enthält. In Goldchlorid entsteht sogleich ein brauner, und in Platinchlorid nach einer Weile ein grünblauer Niederschlag. Leimlösung wird nicht dadurch gefällt.

Bei der Verbrennungs-Analyse wurde sie zusammengesetzt gefunden aus:

	Krystallisirte Säure.			Bleisalz.		
	Gefunden.	At.	Berechnet.	Gefund.	At.	Berechn.
Kohlenstoff	65,836	6	65,880	23,221	6	23,183
Wasserstoff	5,681	6	5,378	1,350	4	1,261
Sauerstoff	28,483	2	28,733	5,407	1	5,056
Bleioxyd	—	—	—	70,022	1	70,500,

$= C^6H^4O + \dot{H}$ und $C^6H^4O + \dot{P}b$. Bemerkenswerth ist es, dass die Zusammensetzung der krystallisirten Säure von der der sublimirten Brenzgallussäure, welche $= C^6H^6O^3$ ist, nur um 1 Atom Sauerstoff abweicht.

In Rücksicht auf einige Versuche, welche Zwenger mit dem schwarzen Körper angestellt hat, der bei der Sublimation der Säure zurückbleibt, muss ich auf die Abhandlung verweisen, da sie zu keinem bestimmten Resultate geführt haben.

Spiraeasäure. Wöhler*) hat gezeigt, dass man die Spiraeasäure auf eine wenig kostbare Weise erhält, wenn das zur Extractdicke eingedampfte Decoct der Weidenrinde (Cortex Salicis) mit zweifach chromsaurem Kali und Schwefelsäure in den Verhältnissen und auf die Weise behandelt wird, welche von Ettling (Jahresbericht 1842, S. 262) angegeben worden sind.

Gerhardt**) hat gezeigt, dass wenn man Salicin in schmelzendes Kalihydrat einträgt, sich Wasserstoffgas entwickelt und das Kali mit Ueberspiraeasäure in Verbindung tritt, wie bereits von Piria dargelegt wurde (Jahresb. 1840, S. 488), und dass man auf diese Weise die Ueberspiraeasäure mit Leichtigkeit rein aus der Kali-Verbin-

*) Ann. der Chemie und Pharmac. XXXIX, 121.

**) L'Institut, Nr. 406, p. 309.

dung erhält, wenn man sie nach der Auflösung in Wasser mit Salzsäure sättigt. Setzt man aber zu dem schmelzenden Kalihydrat so viel Salicin, dass dieses im Ueberschuss hinzukommt, so bildet sich ein Gemisch von spiraeasaurem Kali und einem Harzkali, aus dem durch Uebersättigung des Alkalis mit einer stärkeren Säure die Spiraeasäure erhalten werden kann. Er gibt ferner an, dass wenn man die Ueberspiraeasäure bei einer rasch gesteigerten Hitze destillirt, z. B. vermischt mit Glaspulver oder mit Kalk, sie sich zersetzt in Kohlensäure und in einen flüchtigen, krystallisirenden, farblosen Körper, der nach Kreosot riecht, kaustisch schmeckt, und identisch ist mit dem Körper, welchen Laurent Hydrate de Phenyle nennt (von den weiter unten die Rede sein wird).

Zimmetsäure mit braunem Bleioxyd.

Stenhouse*) hat gezeigt, dass Zimmetsäure beim Kochen mit Bleisuperoxyd Bittermandelöl und benzoësaures Bleioxyd liefert, d. h. dass sie dabei dieselbe Veränderung erleidet, wie durch Salpetersäure, aber ohne dass man Gefahr läuft, sie in Benzoësalpetersäure zu verwandeln.

Vegetabilische Salzbasen. Verhalten derselben zu Schwefelcyankalium.

Ich erwähnte in den Jahresberichten 1836, S. 284, und 1838, S. 262, der Beobachtung von Artus, dass sich Strychnin mit Schwefelcyan verbindet, wenn man die Lösung eines Strychninsalzes mit Schwefelcyankalium vermischt, wobei sich die neue Verbindung in farblosen Krystallen abscheidet, die sich in kochendem Wasser auflösen und daraus beim Erkalten wieder grösser und regelmässiger anschiessen, und dass dieses Verhalten als eine sichere Reaction für Strychnin angewen-

*) L. and. E. Phil. Mag. XIX, 38.

det werden könnte. Diese Angabe ist von Le Page *) ausführlicher geprüft worden, um das Verhalten der Salze anderer Pflanzenbasen gegen Schwefelcyankalium damit vergleichen zu können. Dabei hat er gefunden, dass das *Strychnin* sogleich Krystalle bildet, welche zu langen Nadeln auswachsen. *Brucin* gibt erst nach 24 Stunden ein Netzwerk von kleinen Krystallen, wenn man das Gemisch in Ruhe stehen lässt, aber schüttelt man es stark, so fällt die Verbindung schon nach 10 Minuten nieder, wiewohl nicht krystallisirt, sondern pulverförmig. *Cinchonin* gibt beim Umschütteln einen Niederschlag von weissen, kleinen Flittern, die dem essigsauren Quecksilberoxydul sehr ähnlich sind. *Chinin* gibt beim Umschütteln nach einer Weile ein grüngelbes Pulver; aber lässt man das Gemisch in Ruhe, so bildet sich nach 24 Stunden ein Netzwerk von kleinen grüngelben Krystallen. *Veratrin* und *Emetin* geben sogleich pulverförmige Niederschläge. Die Eigenschaft, mit Schwefelcyan schwerlösliche Verbindungen zu bilden, scheint also einem grossen Theil dieser Basen zuzukommen. Dass die Salze von *Codeïn* durch Schwefelcyankalium gefällt werden, war schon vorher bekannt. Die Salze von *Morphin* und *Narkótin* werden dagegen nicht gefällt.

Wiewohl also der Niederschlag mit Schwefelcyan in Stychninsalzen in Rücksicht auf seine Eigenschaften ziemlich characteristisch ist, so kann er doch in medicolegalen Fällen Unsicherheit herbeiführen, welche Base dadurch abgeschieden

---

*) Journ. de Pharm. XXV, 141.

worden ist. Le Page hat daher das Verhalten dieser Niederschläge verglichen, wenn man sie mit Wasser anrührt und Chlorgas in das Gemisch leitet.

Die *Strychnin-Verbindung* färbt sich nicht durch das Chlor, nach einigen Minuten wird sie milchig, und zuletzt setzt sich ein weisser Niederschlag ab, der in Wasser und Aether unlöslich und in Alkohol leicht löslich ist. Durch Schwefelsäure und Salpetersäure wird er nicht gefärbt.

Die *Brucin-Verbindung* wird bei der Absorption der ersten Blasen von Chlorgas roth; diese Farbe verschwindet dann wieder, aber es entsteht kein Niederschlag.

Die *Verbindungen* von *Morphin*, *Narkotin* und *Emetin* färben sich gelb, und das Emetin setzt nach einiger Zeit einen gelben Niederschlag ab.

Die *Verbindungen* von *Chinin*, *Cinchonin* und *Veratrin* werden weder gefärbt noch gefällt. In der Chininlösung bildet sich Thalleiochin, wenn man nachher Ammoniak zusetzt, wobei sich die Flüssigkeit grün färbt.

Salze von Pflanzenbasen, die durch Wärme phosphoresciren.

Bekanntlich haben schwefelsaures Chinin und schwefelsaures Cinchonin die Eigenschaft, beim Erhitzen zu phosphoresciren. Böttger *) hat gefunden, dass sie nicht während der Temperatur-Erhöhung phosphoresciren, sondern dass sie, so bald die Temperatur wieder fällt, leuchtend werden, und dass dies Leuchten während des Erkaltens mehrere Minuten lang fortdauern kann. Sie werden zuerst am Rande, der zunächst erkaltet,

*) Dessen N. Beiträge zur Physik und Chemie, p. 16.

leuchtend, und darauf verbreitet sich das Licht nach dem Mittelpunkte hin. Chinin für sich und schwefelsaures Chinin leuchten am stärksten. Cinchonin leuchtet nicht, aber sein schwefelsaures Salz besitzt diese Eigenschaft, wiewohl in geringerem Grade, als das Chininsalz. Salzsaures, phosphorsaures, essigsaures und gerbsaures Chinin phosphoresciren nicht. Keine andere von den übrigen Pflanzenbasen und krystallisirten Pflanzenstoffen, mit denen er Versuche anstellte, besass diese Eigenschaft.

Brucin. Ich erwähnte im Jahresberichte 1840, S. 411, der verschiedenen Resultate, zu welchen die Analysen des Brucins von Liebig und von Regnault in Rücksicht auf dessen Zusammensetzung geführt hatten. Diese Unsicherheit in der richtigen Zusammensetzung hat Varrentrapp und Will *) veranlasst, die Analyse dieser Salzbasis nach der neuen Bestimmungs-Methode des Stickstoffes zu wiederholen. Das Doppelsalz von salzsaurem Brucin und Platinchlorid gab bei 4 Versuchen: 16,46, 16,50, 16,52 und 16,59 Procent Platin. Wird nach jeder von diesen Analysen das Atomgewicht des Brucins berechnet, so erhält man 4920,0, 4896,8 4889,8 und 4860,0; die Mittelzahl davon = 4891,8. Sie fanden ferner, dass das krystallisirte Brucin bei + 100° 13,09 Procent, und bei + 130° 14,6 Procent Wasser verliert, dass es aber dann geschmolzen werden kann, ohne dass es selbst bei + 200° noch mehr Wasser verliert. Das so getrocknete Brucin gab bei 3 Versuchen 6,60, 6,69 und 7,24 Procent Stickstoff.

*) Ann. der Chem. und Pharmac. XXXIX, 285.

In Bezug auf diese Resultate haben sie aus den Analysen von Liebig und von Regnault approximativ die Formel für das bei + 130° getrocknete Brucin zu $C^{44}H^{50}N^{4}O^{7}$, mit dem Atomgewicht = 4729,1, berechnet. Aber diese Formel kann unmöglich richtig sein, und zwar aus zweierlei Gründen: 1) setzt sie nämlich 7,48 Procent Stickstoff voraus, was um 1/4 Procent das Maximum übersteigt, das sie gefunden haben, und nahe um 2/3 Procent die Mittelzahl ihrer Versuche; und 2) setzt sie in dem Doppelsalze mit Platinchlorid 16,88 Procent Platin voraus, was 0,29 mehr beträgt als das Maximum, was sie fanden; es würde dies ein ganz unzulässig grosser Beobachtungsfehler sein bei einer Bestimmung, die so wenig einem Versehen unterworfen ist, wie diese. Man darf nicht die Formeln die Versuche beherrschen lassen. Ist man sich der Genauigkeit in der Ausführung der Versuche bewusst, so müssen sich nach diesen die Formeln fügen, sonst mangelt ihnen aller Werth. Es ist also klar, dass das Atomgewicht des Brucins schwerer ist, als nach der vorhin angegebenen Formel. Hierfür liegt noch ein Beweis darin, dass der Gehalt von 7 Atomen Krystallwasser, in dem schwefelsauren Salze nach der Formel 12,84 Procent entsprechen würde, während sie dagegen nur 12,33 Procent fanden. Es ist unbestreitbar, dass Regnaults Formel $C^{46}H^{52}N^{4}O^{8}$, mit dem Atomgewicht = 4994,7, recht gut dem Stickstoffgehalt und der Quantität von Platin in dem Doppelsalze ihrer Versuche entspricht.

Bei dem Versuche zur Bestimmung des Stick- Narcotin.

stoffgehalts im Narkotin nach der neuen Methode fanden sie 3,72 bis 3,77 Procent Stickstoff. Dies stimmt am besten mit Liebigs älterer Formel $= C^{40}H^{40}N^{2}O^{12}$ überein, welche im Uebrigen nicht sehr von dem von Regnault*) angegebenen procentischen Resultat abweicht.

Harmalin. Goebel**) hat in den Saamen der Farbenpflanze Peganum Harmala eine neue vegetabilische Salzbasis entdeckt (Jahresb. 1841, S. 411). Man zerreibt die Saamen zu Pulver, kocht dieses mit Wasser, dem Essigsäure zugesetzt worden ist, aus, filtrirt das Decoct und fällt daraus die Base mit Kalihydrat. Der Niederschlag wird mit Wasser gut ausgewaschen, getrocknet, in kochendem wasserfreiem Alkohol aufgelöst und daraus krystallisiren gelassen. Diese Krystalle werden dann ferner dadurch gereinigt, dass man sie in Essigsäure auflöst, die Lösung mit gut ausgebrannter Holzkohle digerirt, filtrirt und mit Alkali ausfällt. Der Niederschlag wird gewaschen, getrocknet und wieder in kochendem Alkohol aufgelöst, woraus die Pflanzenbase dann rein anschiesst. Sie ist *Harmalin* genannt worden.

Die Krystalle sind durchscheinende, braungelbe, rhombische Prismen mit vierseitiger Zuspitzung; sie schmecken bitter, hintennach scharf, ein wenig zusammenziehend, und färben den Speichel gelb. Sie lösen sich wenig in Wasser und Aether, besser in wasserfreiem Alkohol, aus dessen im Kochen gesättigten Lösung sie wieder

*) Ann. der Chem. und Pharm. XXXIX, 282. Jahresb. 1840, S. 415.

**) Daselbst, XXXVIII, 363.

auskrystallisiren. In erhöhter Temperatur schmelzen sie zu einem rothbraunen Liquidum, geben dann einen stechenden Rauch, und verwandeln sich in eine kohlige Masse, die zuletzt ohne Rückstand verbrennt. Aus dem Rauch kann ein weisses mehliges Pulver condensirt werden. Mit Säuren bildet das Harmalin gelbe, grösstentheils leicht lösliche, krystallisirende Salze, aus deren Auflösung es durch Alkali gefällt wird. In den Saamen ist es mit Phosphorsäure verbunden. Durch Oxydation verwandelt sich das Harmalin in einen schönen rothen Farbstoff, der zum Färben der Zeuge angewandt wird, theils mit, theils ohne Beitzung. Die Farbe wird rosenroth bis Ponceau, und ist echt. Diesen Farbstoff, der ebenfalls eine Salzbasis ist und rothe Salze gibt, nennt Goebel *Harmala*; er behält sich vor, seine chemische Bildung noch näher zu erforschen. Diejenigen, welche die Saamen zum Färben benutzen, durchfeuchten sie mit Alkohol und lassen sie damit eine bestimmte Zeit stehen, in welcher sie roth werden durch einen Farbstoff, welcher dann eine Schicht dicht unter der Oberhaut der Saamen bildet.

Varrentrapp und Will*) haben das Harmalin analysirt und dasselbe zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	74,35	24	74,80
Wasserstoff	6,76	26	6,64
Stickstoff	13,58	4	14,48
Sauerstoff	5,31	1	4,08.

*) Ann. der Chem. und Pharmac. XXXIX, 289.

Atomgewicht = 2450,75. Die Abweichung im Stickstoffgehalt um 0,9 von einem Procent, ist allerdings sehr gross, aber die Quantität von Harmalin, welche ihnen zu Gebote stand, war zu gering, um eine Untersuchung auf seine Reinheit vornehmen zu können. Das Doppelsalz mit Platinchlorid stimmte jedoch vollkommen mit dem gefundenen Atomgewicht überein. Das Salz muss nach diesem 24,54 Procent Platin enthalten, der Versuch gab 24,52.

Indifferente Pflanzenstoffe. Die nährenden stickstoffhaltigen Bestandtheile der Pflanzen.

Ueber die Zusammensetzung der stickstoffhaltigen Bestandtheile der Pflanzen, welche zu den hauptsächlichsten Nahrungsstoffen der Thiere gezählt werden, sind in Liebig's Laboratorium Versuche angestellt worden von Jos. Scherer*) und von Bence Jones**). In Bezug auf diese Analysen hat Liebig***) allgemeine Betrachtungen vom physiologischen Gesichtspunkte aus vorangeschickt.

Liebig stellt sich vor, dass die Nahrungsstoffe der Pflanzen rein unorganische Verbindungen sind (Jahresb. 1842, S. 235): Kohlensäure, Ammoniak, Salpetersäure, Wasser u. s. w., und dass die Bestimmung der Pflanzen darin besteht, die Elemente der unorganischen Natur in die organischen chemischen Verbindungen überzuführen, welche dann die Materialien für die thierische Natur werden; dass also die Pflanzen aus jenen unorganischen Verbindungen, ausser den einer jeden Pflanze eigenthümlichen Stoffen, die allen

---

*) Ann. der Chemie und Pharmacie XL, 1.

**) Daselbst, S. 65.

***) Daselbst, XXXIX, 129.

Pflanzen gemeinschaftlichen Bestandtheile bilden, welche die Nahrungsstoffe für die pflanzenfressenden Thiere ausmachen. Diese Stoffe sind theils stickstofffreie: Zucker, Stärke, Gummi u. s. w., theils stickstoffhaltige: Pflanzenleim, Pflanzenalbumin, Mucin, Legumin u. s. w., abgesehen von den vegetabilischen Salzbasen, die mit Ausnahme des Theins, wohl schwerlich als auf irgend eine Weise den Nahrungsstoffen angehörend betrachtet werden können. Das grasfressende Thier findet also in den Pflanzen, welche es verzehrt, gerade so zusammengesetzte Stoffe, wie seine eignen Flüssigkeiten enthalten müssen, von welchen es dann in seinem Körper mit den schon fertig gebildeten, hauptsächlicheren, stickstoffhaltigen Bestandtheilen versehen wird, die durch die organischen Processe innerhalb des thierischen Körpers, mit oder ohne vorhergegangene Modification, verwendet werden, und jeder an seinem Ort. Diese Ansicht von dem Ursprung der stickstoffhaltigen Materien bei pflanzenfressenden Thieren ist allerdings nicht neu, aber sie ist nicht mit dieser Bestimmtheit ausgesprochen worden, wie von Liebig, nachdem in Folge der Analysen, welche er von diesen Stoffen in seinem Laboratorium hat anstellen lassen, die Entdeckung von Mulder, dass diese Pflanzenstoffe ebensowohl Protein-Verbindungen sind, wie die entsprechenden Thierstoffe (Jahresb. 1840, S. 639), sich als völlig bestätigt herausgestellt hatte.

Um zu zeigen, wie eine jede Modification von Protein, welche in dem thierischen Körper vorkommt, auch in den Pflanzen ausgebildet enthalten ist, hat Liebig den Kleber, das Pflanzenalbumin

und das Legumin mit den Stoffen des thierischen Körpers verglichen, welche er als ihnen entsprechend betrachtet.

Dem *Fibrin* entspricht ein *Pflanzenfibrin*. Unter diesem Namen versteht Liebig das, was z. B. nach der Behandlung des aus Waitzen bereiteten Klebers mit Alkohol ungelöst zurückbleibt. Liebig gibt zu seiner Bereitung noch eine andere Vorschrift: Man kocht Mehl mit Wasser zu einem Brei, setzt dann ein wenig verdünnte Schwefelsäure hinzu und erhält das ganze Gemisch kochend heiss, bis alle Stärke in eine dünnflüssige Flüssigkeit übergegangen ist, in welcher jetzt der Pflanzenleim und das Pflanzenfibrin aufgeschlämmt enthalten sind, die man abfiltrirt, wäscht, in verdünntem Kalihydrat auflöst, durch genaue Sättigung des Alkalis wieder ausfällt, und mit Alkohol auf die gewöhnliche Weise trennt.

Pflanzenalbumin ist alles, was sich in den Säften der Pflanzen aufgelöst findet, oder was aus festen Pflanzentheilen mit kaltem Wasser ausgezogen werden kann, und was beim Kochen coagulirt.

Pflanzencasein nennt Liebig das Legumin, d. h. den in Wasser löslichen stickstoffhaltigen Bestandtheil der Leguminosen, welcher von Einhof entdeckt und nachher genauer von Braconnot untersucht worden ist, und von welchem schon der Letztere die Meinung aussprach, dass er in mancher Hinsicht dem Casein der Milch ähnlich sei. Als ferneren Beweis für die Identität beider Stoffe führt Liebig an, dass die Lösung des Legumins, gleichwie die Lösung des Caseins, beim Verdunsten eine Haut auf der Oberfläche der Flüssigkeit abscheidet, dass die frische

Lösung, wenn man sie stehen lässt, anfängt sauer zu werden, wie Milch, dass sich Milchsäure darin bildet und dass das Casein coagulirt wird, gleichwie saure Milch, worauf sich das Coagulum zusammenzieht und eine gelbe saure Molke ausscheidet. Das Coagulum ist milchsaures Casein. Die Lösung des Legumins wird durch alle Säuren, selbst durch Essigsäure coagulirt, so wie auch beim Kochen durch die Salze von Kalkerde und Talkerde, ganz so wie Casein aus Milch. Beide enthalten ausserdem in ihrem unveränderten Zustande viel phosphorsaure Kalkerde und ein wenig phosphorsaure Talkerde aufgelöst mit ihnen oder durch sie in dem Wasser, und welche mit ihnen bei der Coagulirung niederfallen. Das Legumin soll bei seiner Aufbewahrung in halbtrocknem Zustande alle die Stoffe hervorbringen, welche nach Braconnot's Angabe sich in altem Käse bilden.

Was den in Alkohol löslichen *Pflanzenleim* anbetrifft, so soll er nach Liebig's Meinung eine Verbindung von Casein mit einer Säure sein, die sich nicht so leicht davon abscheiden lässt, dass man sagen könnte, welche sie ist. Aber wird der Pflanzenleim in verdünntem Ammoniak aufgelöst, und diese Lösung kochend mit Essigsäure vermischt, so fällt, ehe noch das Ammoniak völlig neutralisirt worden ist, ein dickes, weisses Coagulum nieder, welches ein wenig Ammoniak enthält, was es verliert, sowohl durch Behandlung in der Wärme mit verdünnter Essigsäure, als auch beim Waschen und Trocknen, und dann ist es eben so zusammengesetzt, wie Albumin.

Die von mir in Waitzenkleber gefundene schleimige Substanz (Jahresb. 1828, S. 231), welche nachher von De Saussure *Mucin* genannt worden ist (Jahresb. 1835, S. 291), hat er als in zu geringer Menge darin vorhanden angesehen, als dass es nöthig sei, dafür einen Repräsentanten im Thierreiche zu bestimmen, und er fügt hinzu, dass sie die Zusammensetzung des Albumins und Fibrins haben müsse, weil der Kleber, worin sie enthalten ist, bei der Verbrennungsanalyse dasselbe Resultat liefere, wie Albumin und Fibrin, jedes für sich analysirt.

Diese Vergleichungen mit entsprechenden Körpern der thierischen Oeconomie sind ohne Zweifel von grossem Interesse, aber sie müssen auch nicht weiter ausgedehnt werden, als bis zur Darlegung sowohl der Aehnlichkeiten als auch der Verschiedenheiten, weil die Kenntniss beider für eine gründliche Einsicht gleich wichtig ist. Liebig hat die ersteren aufgesucht und dargestellt, möge es mir hier erlaubt sein, auf die letzteren aufmerksam zu machen. Ich habe schon bei der Zusammenwerfung des Globulins mit dem Casein (Jahresb. 1841, S. 551) angeführt, wie nothwendig es sei, manche Stoffe nicht zu voreilig wegen gewisser Aehnlichkeiten in den Eigenschaften für einerlei zu halten, sondern auch mit aller Aufmerksamkeit ihre Verschiedenheiten aufzusuchen. Um nicht zu wiederholen, was ich dort gesagt habe, so verweise ich darauf; aber ich werde hier die Grundsätze anzuwenden suchen, welche ich dort entwickelt habe.

Es ist eine lange bekannt gewesene Sache, dass die hauptsächlichsten Bestandtheile des Bluts

eine Uebereinstimmung in ihren Eigenschaften besitzen, die veranlasste, dass man sie die eiweissartigen Bestandtheile des Bluts nannte; aber die Ursache ihrer Aehnlichkeit in gewissen, sie auszeichnenden Eigenschaften blieb, ungeachtet der mit ihnen angestellten Analysen, unbekannt, bis es Mulder glückte, durch eine, mit ungewöhnlicher Beharrlichkeit und mit einer bis dahin seltenen sorgfältigen Genauigkeit bei der Analyse von Thierstoffen ausgeführten Arbeit darzulegen, dass sie alle aus einem und demselben organischen Körper bestehen, den er Protein nannte, dessen Zusammensetzung er bestimmte, und welchen er ebenfalls in dem Pflanzenalbumin fand. Dadurch wurde die Ursache ihrer ähnlichen Eigenschaften bekannt. Aber Mulder suchte auch die Ursache der Verschiedenheiten in anderen Eigenschaften, zufolge welcher wir sie nicht als identisch betrachten können, auf und zeigte, dass das Protein darin verbunden ist mit Schwefel, Phosphor, phosphorsaurer Kalkerde und Talkerde, welche darin in sehr kleinen, aber variirenden Quantitäten enthalten sind. Wir können daraus schliessen, dass die Verbindung dieser Stoffe in ungleichen Verhältnissen mit Protein die Ursache der Verschiedenheiten in gewissen Eigenschaften ist, welche diese Protein-Verbindungen zeigen, und durch welche wir die eine Verbindung von der anderen unterscheiden können.

In welcher Form dieser Schwefel, Phosphor u.s.w., mit dem Protein darin verbunden ist, haben unsere Forschungen noch nicht mit Sicherheit darzulegen vermocht, und es wird sicher noch lange Zeit darauf hingehen, ehe wir darüber

etwas mit Gewissheit werden ausmitteln können, um so viel mehr, da Verbindungen von einem Körper mit so kleinen Quantitäten von anderen Stoffen, durch welche sie jedoch wesentlich modificirt werden, nicht gewöhnlich sind, wiewohl es auch nicht an Beispielen mangelt. Ich habe in diesem Jahresberichte, S. 208, ein Beispiel aus der unorganischen Natur angeführt. Der sogenannte Ultramarin ist eine Verbindung von einem Doppelsilicat von Natron und Thonerde mit einer sehr geringen Quantität von einem Stoff, der, ausser Eisen und Natrium, auch Schwefel enthält; aber diese in isolirter Gestalt unbekannte Verbindung ist darin in sehr geringer Quantität enthalten, und modificirt dennoch wesentlich die Eigenschaften des Silicats. Nach den ungleichen Quantitäten des Farbstoffs, und nach kleinen Verschiedenheiten in seiner Zusammensetzung ist die Verbindung dunkler oder heller blau, dunkelgrau, schön grasgrün, selbst roth. Reagentien zerstören bekanntlich diese färbende Verbindung und gleichzeitig auch den wesentlichen Character des Ganzen.

Es ist klar, dass jetzt, wo wir den Grund der Aehnlichkeit der proteinhaltigen Stoffe in ihrem Hauptbestandtheil, dem Protein, kennen gelernt haben, kein besonderer Werth mehr darin liegt, Vergleichungen mit solchen Eigenschaften zu machen, welche hiervon abhängig sind, sondern sie müssen mit solchen geschehen, welche dem oder den Körpern angehören, mit welchen das Protein verbunden ist, d. h. Vergleichungen, um auch in den Einzelheiten die grösseren oder geringeren Verschiedenheiten aufzusuchen, welche in ihren

übrigen Eigenschaften stattfinden, und durch welche wir in den Stand gesetzt werden zu bestimmen, welche von den proteinhaltigen Verbindungen die ist oder nicht ist, mit welcher wir Versuche anstellen. Das Verdienst unserer Arbeit besteht dann in der feinen, aber sicheren Unterscheidung, die wir zwischen der einen und der anderen machen können, so dass sie nicht verwechselt werden.

Durch, wenn auch geistreiche Vergleichungen in allgemeinen Ansichten das zusammenzuwerfen, was nicht völlig identisch ist, ist eine Art wissenschaftlicher Poësie, die häufig bei Denen Ueberzeugung herbeiführt, welche in dem Gegenstande nicht selbst gedacht haben. Aber wenn ich mich nicht zu sehr im Irrthum befinde, so ist dies eine unrichtige Methode, wissenschaftliche Fragen zu behandeln. Nach dieser Abschweifung, auf welche ich meine jüngeren Leser aufmerksam zu machen wünsche, komme ich wieder auf die Liebig'schen Vergleichungen zurück.

1. *Pflanzenfibrin.* Diesen Namen gibt Liebig, wie wir gesehen haben, dem in Alkohol unlöslichen Theil des Waizenklebers, der nach Liebig auch in verdünntem kaustischen Ammoniak unlöslich ist. Dieser Körper, verglichen mit dem thierischen Fibrin, unterscheidet sich von diesem 1) durch die Form, indem er keine Fasern bildet, die sich, wie es der Fall mit Fibrin ist, zusammenfilzen, und 2) durch den Mangel der Eigenschaft, Sauerstoffgas aus Wasserstoffsuperoxyd zu entwickeln, welche Eigenschaft zur Unterscheidung des Fibrins von anderen Proteinverbindungen so characteristisch ist. Es ist also mit diesem nicht vergleichbar; dagegen verhält es sich

im Ansehen und in seinen chemischen Eigenschaften ganz ähnlich dem Albumin in der isomerischen Form, worin wir es coagulirtes Albumin nennen, und in welcher es auch erhalten wird, wenn man eine Flüssigkeit, welche Pflanzenalbumin enthält, bis zum Kochen erhitzt, oder wenn man dieselbe mit einer reichlichen Quantität sehr concentrirten Alkohols ausfällt. Es ist also ein viel grösserer Grund vorhanden, dasselbe als Pflanzenalbumin in dieser isomerischen Modification zu betrachten, gleichviel auf welche Weise dieser coagulirte Zustand entstanden sein mag. Der ihm gegebene Name Pflanzenfibrin hat zwei Uebelstände: 1) weil er zu der Vermuthung führen kann, dass es wirklich ein mit dem thierischen Fibrin identischer Stoff im Pflanzenreiche wäre, was er deutlich nicht ist, und 2) weil dieser Name schon immer, und mit einigem Grunde, für die chemische Verbindung angewendet worden ist, aus welcher das Holz und der Bast der Pflanzen besteht.

2. *Pflanzencasein* oder Legumin. Es hat allerdings eine überraschende Aehnlichkeit in den Eigenschaften mit Casein; aber es besitzt auch Verschiedenheiten, welche bemerkt zu werden verdienen. Es bildet nämlich mit Baryt und Kalk unlösliche Verbindungen, während dagegen das Casein damit lösliche gibt. Fällt man beide, z. B. mit Schwefelsäure, und behandelt den abgewaschenen Niederschlag in der Wärme mit Wasser und kohlensaurem Kalk oder Baryt, so löst sich das Casein, wie dies allgemein bekannt ist, auf, nicht aber das Legumin, was Liebig auch anführt. Das Casein gibt ferner mit Lab *Käse*, aber was gibt das Legumin? Liebig scheint

diese capitale Probe nicht gemacht zu haben, ehe er den Namen des Legumins in Pflanzencasein veränderte. Ich habe dies ebenfalls nicht versucht, aber ich möchte fast glauben, dass man aus einer Infusion von Bohnen oder Erbsen, wie concentrirt sie auch sein mag, durch Lab keinen Käse bereiten kann, und dann ist ihre Verschiedenheit höchst wesentlich.

3. Dass der Pflanzenleim (der in Alkohol lösliche Theil) Pflanzencasein ist, coagulirt durch eine unbestimmte Säure, hat Liebig nicht bewiesen. Er hat ihn in sehr verdünntem kaustischem Ammoniak aufgelöst, und gefunden, dass er wieder ausgefällt wird, wenn man das Lösungsmittel mit Essigsäure sättigt, ehe noch das Ammoniak völlig neutralisirt worden ist, und dass das Ausgefällte in dem letzteren Falle ein wenig Ammoniak gebunden enthält. Dies würde nämlich mit einem jeden in Wasser unlöslichen Körper stattfinden, wenn man ihn in verdünntem Ammoniak löst und die Lösung mit einer Säure vermischt. Etwas Anderes würde es gewesen sein, wenn aus dem Legumin durch Coagulirung mit einer von den Säuren, welche hierbei darin vermuthet werden können, Pflanzenleim mit allen seinen characteristischen Eigenschaften hervorgebracht worden wäre. So lange dieses nicht geschehen ist, hat man allen Grund, die Richtigkeit der Angabe von der Natur des Pflanzenleims zu bezweifeln.

Die Resultate der Analysen, welche von Jos. Scherer und B. Jones angestellt wurden, sind folgende:

Der Kleber von Waitzen (d. h. das Gemisch

von Pflanzenleim mit Mucin und coagulirtem Pflanzenalbumin) und das coagulirte reine Albumin (Liebig's Pflanzenfibrin) für sich, wurden zusammengesetzt gefunden aus:

	Kleber.		Coagulirtes Albumin.	
	Scherer.	Jones.	Jones.	Mulder*)
Kohlenstoff	54,603	55,22	53,83	54,99
Wasserstoff	7,302	7,42	7,02	6,87
Stickstoff	15,810	15,98	15,58	15,66
Sauerstoff, Schwefel, Phosphor	22,285	21,38	23,56	22,48

Das Legumin wurde bestehend gefunden aus:

	Scherer.	Jones.
Kohlenstoff	54,138	55,05
Wasserstoff	7,156	7,59
Stickstoff	15,672	15,89
Sauerstoff, Schwefel	23,034	21,47.

Diese Versuche beweisen vollkommen, dass alle diese Körper Proteinverbindungen sind; es bleibt jedoch noch übrig, die Verschiedenheit des oder der damit verbundenen Körper genauer zu bestimmen, welche die Ursache ihrer Ungleichheit in gewissen Verhältnissen ist.

Unterscheidung von Gummi, Dextrin, Traubenzucker und Rohrzucker.

Trommer**) hat in dem Kupferoxyd ein Rea-

*) Jahresbericht 1840, S. 642. Mulder's Analyse betrifft eigentlich das Protein davon, nachdem Schwefel und Phosphor daraus abgeschieden worden waren, was auch wohl der Fall gewesen ist mit Scherer's Kleber, welcher in Kalihydrat aufgelöst und daraus mit Essigsäure wieder ausgefällt war.

**) Ann. der Ch. u. Pharm. XXXIX, 360.

gens gefunden, um Gummi, Dextrin, Traubenzucker und Rohrzucker zu unterscheiden. Eine Lösung von einem dieser Stoffe wird mit Kalihydrat versetzt und in das Gemisch eine verdünnte Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd getropft.

Aus der Lösung von *Gummi* erhält man einen blauen Niederschlag, der eine Verbindung von Gummi mit Kupferoxyd ist, die dem Kupferoxydhydrat ganz ähnlich sieht, welche aber, ungeachtet sie in der Kaliflüssigkeit nicht löslich ist, sich in reinem Wasser auflöst, und das Kochen verträgt ohne zersetzt zu werden. Eine Lösung von Traganth und Stärke in Kalihydrat verhält sich auf dieselbe Weise.

Dextrin gibt dagegen keinen Niederschlag, sondern eine tief blaue Flüssigkeit, die sich in der Kälte nicht verändert, welche aber beim Erhitzen über $+85^0$ bald einen rothen, krystallinischen Niederschlag von Kupferoxydul absetzt. Vermischt man Gummi und Dextrin in derselben Lösung, so fällt das Gummi daraus nieder durch das Kupferoxyd, und das Dextrin bleibt in einer löslichen dunkelblauen Verbindung in der Flüssigkeit zurück. Gummi und Dextrin sind also bestimmt verschiedene Körper. Die Versuche haben gezeigt, dass Gummi arabicum kein Dextrin enthält, und dass bei der Dextrin-Bereitung aus Stärke kein eigentliches Gummi entsteht. Erhält man einen Niederschlag, so ist dieser unveränderte Stärke, die leicht durch Jod erkannt werden kann.

Traubenzucker gibt auch, ähnlich dem Dextrin, eine tief blaue Flüssigkeit, aber nach einer kurzen Weile, ohne dass die Temperatur erhöht wird,

beginnt Kupferoxydul sich abzuscheiden. Kocht man die Flüssigkeit, so wird sie in kurzer Zeit farblos, wobei das Kupfer in Gestalt von Oxydul niederfällt. Eine Flüssigkeit, die ein Hunderttausendtel Traubenzucker aufgelöst enthält, gibt, mit Kalihydrat und einigen Tropfen aufgelösten schwefelsauren Kupferoxyds versetzt, einen sichtbaren rothen Niederschlag, und von einem Milliontel Traubenzucker bekommt die Flüssigkeit in einer gewissen Stellung gegen das Licht noch einen deutlichen Stich ins Rothe.

Rohrzucker verhält sich wie Dextrin, aber er unterscheidet sich davon doch in so fern, dass, wenn das Kalihydrat im Ueberschuss vorhanden ist, das Gemisch das Kochen verträgt, ohne dass Kupferoxydul niederfällt, wiewohl sich dieses bei fortgesetztem Kochen abzuscheiden anfängt. Untersucht man mit diesem Reagens eine Lösung von Rohrzucker, die mit Hefe versetzt worden ist, so erkennt man, dass der Rohrzucker dabei sehr schnell in Traubenzucker übergeht, bevor er in Gährung geräth (M. s. weiter unten den Art. Gährungsproducte).

Milchzucker verhält sich wie Traubenzucker, aber die Reduction zu Kupferoxydul geschieht mit Milchzucker viel schneller.

Trommer gibt an, dass diese Reaction vortheilhaft anzuwenden sei, um die geringsten Spuren von Zucker in Chymus, Chylus und Blut zu entdecken. Ein natürliches zuckerhaltiges Blut hat Trommer noch nicht zu versuchen Gelegenheit gehabt, aber 1 Th. Traubenzucker, der in 10000 Th. Blut aufgelöst worden war, gab sich deutlich durch dieses Reagens zu erkennen.

Riegel*) hat einige Versuche über das Verhalten des Mannazuckers zu Salzbasen und einigen Salzen untersucht. Er verbindet sich mit Alkalien, aber er fängt in dieser Verbindung bald an sich zu zersetzen und zu färben. Die Verbindung hat einen bitteren, scharfen Geschmack, der durch Abscheidung des Alkali's mit einer Säure wieder in den gewöhnlichen des Mannazuckers zurückkehrt. Er führt an, dass Alkohol aus einer Verbindung des Mannazuckers mit Kali einen weissen, flockigen, in Wasser wieder löslichen Niederschlag abscheidet, aber er hat dabei nicht bemerkt, ob dieser Niederschlag Kali enthält, oder ob er nur Mannazucker ist. Der Mannazucker löst beim Kochen beinahe die Hälfte seines Gewichts an Kalkerde auf; er löst auch Baryterde, Strontianerde und Talkerde auf. Die drei ersten geben bitter schmeckende Lösungen, aus denen sich in der Luft Krystalle von kohlensauren Erden absetzen. Die Talkerde-Verbindung erhält sich klar, schmeckt süsser, wie Mannazucker für sich selbst, und setzt keine kohlensaure Talkerde ab. Er löst ferner beim Kochen ein wenig Bleioxyd auf, und beim Verdunsten der Lösung in der Wärme fallen weisse Flocken nieder, die sich nicht in Wasser lösen, die aber in einer Lösung von essigsaurem Bleioxyd auflöslich sind, und welche 54 Procent Bleioxyd enthalten, entsprechend der Formel $\dot{P}b + C^6H^{14}O^6$, oder 1 Atom von jedem der Bestandtheile. Dagegen werden Thonerde, Zinkoxyd, die Oxyde von Eisen, Cadmiumoxyd, Zinnoxyd, Wismuth-

Mannazucker mit Basen und mit Kochsalz.

*) Pharmac. Centralblatt, 1841, 693.

oxyd, Kupferoxyd, Quecksilberoxydul und Antimonoxyd nicht davon aufgelöst. Quecksilberoxyd, so wie die Salze von Quecksilber, Silber und Gold wirken zerstörend auf die Zusammensetzung des Mannazuckers ein.

Mit Kochsalz kann sich der Mannazucker verbinden und damit Krystalle bilden, welche denen des Kochsalzes nicht ähnlich sind. Diese Krystalle sind farblos, hart, spröde, schmecken süsslich salzig, lösen sich in Wasser, und werden durch Umkrystallisiren wieder erhalten. In Alkohol sind sie fast unlöslich. Sie sollen 24 Procent Kochsalz enthalten $= NaCl + 2C^6H^{14}O^6$.

Pflanzenschleim in Semen Psyllii und Semen Lini.

Braconnot *) hat die Beschaffenheit des Schleims im Semen Psyllii untersucht. Im Ganzen besitzt er die Eigenschaften des Schleims im Leinsaamen, aber er übertrifft diesen in dem Vermögen, Wasser schleimig zu machen. 1 Theil trockner Schleim von Semen Psyllii macht 1000 Th. Wasser so schleimig und lang, wie Eiweiss. Von Leimsaamenschleim ist 10 Mal so viel erforderlich, um dem Wasser dieselbe Schleimigkeit zu ertheilen.

Im Uebrigen stimmen sie in folgenden Verhältnissen überein: Ihre schleimige Flüssigkeit setzt beim Verdunsten auf der Oberfläche eine Haut ab, die abgehoben werden kann, und es bildet sich diese fortwährend aufs Neue, so lange von der Flüssigkeit noch etwas übrig ist. Alkohol zieht aus der eingetrockneten Masse ein wenig Kochsalz, so wie ein wenig essigsaures Kali und Natron. Der eingetrocknete Schleim besitzt seine

*) Journ. de Chim. med. VII, 513.

Eigenschaften noch unverändert. Er enthält in diesem Zustande einen stickstoffhaltigen Körper (aller Wahrscheinlichkeit nach Pflanzenalbumin), welcher ihm in seinem aufgeschwollenen und schleimigen Zustand mitfolgt, und welcher die Ursache ist, warum er bei der trocknen Destillation eine Flüssigkeit liefert, aus welcher beim Uebersättigen mit Kali sich Ammoniak entwickelt. Alkalien verändern nicht seine Schleimigkeit, wiewohl er sich im Uebrigen mit Basen zu verbinden scheint. Seine Lösung in Wasser wird durch Barytwasser gefällt. Kalkwasser enthält zu wenig Kalk, um einen Niederschlag bewirken zu können, aber sie wird bei der Digestion mit Kalkmilch ausgefällt. Beim Vermischen mit essigsaurem Bleioxyd bleibt der Schleim von Semen Psyllii klar, auch beim Kochen, aber giesst man ihn dann auf ein Filtrum, so geht eine dünne Flüssigkeit durch, während eine durchsichtige, gelatinöse Verbindung des Schleims mit Bleioxyd auf dem Filtrum zurückbleibt. Der Schleim von Semen Lini wird durch Bleizucker gefällt in Gestalt einer weissen gelatinösen Masse. Von basischem essigsauren Bleioxyd werden beide zu einer voluminösen, weissen, gelatinösen Masse coagulirt, und dabei bleibt in der Flüssigkeit kein Schleim zurück.

Wird der in Wasser aufgelöste Schleim mit ein wenig Schwefelsäure oder Salzsäure vermischt und damit digerirt, so verliert er ganz seine Schleimigkeit, und setzt allmälig einen gelbbraunen stickstoffhaltigen Körper ab, der bei der trocknen Destillation Ammoniak und Brandöl gibt, und dessen Kohle eine ziemlich reichliche, röthliche

Asche zurückläßt. Die Lösung in der Säure enthält eine gummiähnliche Substanz (Dextrin?), welche nach der Sättigung der Säure mit Kreide aus der concentrirten Lösung mit Alkohol ausgefällt werden kann. Dieses Gummi leimt, aber es ist nicht schleimig. Mit Salpetersäure wird Oxalsäure und ein wenig Pikrinsalpetersäure erhalten, aber keine Schleimsäure.

Fette Oele. Muscatbutter. Myristinsäure.

Playfair*) hat unter Liebig's Leitung das feste fette Oel aus der Muscatnuss untersucht, wobei er es anders zusammengesetzt gefunden hat, als Pelouze in Folge seiner Versuche vermuthet hatte, dass es nämlich margarinsaures Glycerin sei. Es besteht aus drei fetten Stoffen, von denen sich zwei in kaltem Alkohol lösen, und der dritte, welcher den eigentlichen festen Theil und die grösste Quantität davon ausmacht, ist darin sehr wenig löslich.

Das *feste Oel* wird erhalten, wenn man den Theil, der sich bei gelinder Digestion mit Alkohol nicht auflöst, in kochendem Aether auflöst, die Lösung kochend filtrirt, und das beim Erkalten sich absetzende Fett zwischen Löschpapier stark auspresst. Die Probe seiner Reinheit besteht darin, dass sein Erstarrungspunkt nach dem Schmelzen + 31° ist. Ist er niedriger, so muss die Operation damit so lange wiederholt werden, bis dieser Erstarrungspunkt erreicht worden ist. Dieses Fett gibt bei der Verseifung Glycerin und ein Salz von einer neuen fetten Säure, welche Playfair *Myristinsäure* (von Myristica, dem Gattungsnamen der Pflanze) genannt hat. Dem

*) Ann. der Ch. u. Pharm. XXXVII, 152.

Fett selbst hat er den Namen *Myristin* gegeben.

Um die Säure zu erhalten, wird das Fett mit starker Kalilauge gekocht. Man bekommt eine Lösung, die nicht dick oder schleimig ist. Das neu gebildete Salz wird durch hinzugesetztes Kochsalz abgeschieden, was noch einige Male wiederholt wird, um alles Glycerin daraus zu entfernen. Dann löst man die Natronseife in Wasser auf, und fällt die Lösung kochendheiss mit so viel Säure, dass die Flüssigkeit sauer reagirt. Die Myristinsäure scheidet sich dabei in Gestalt eines farblosen Oels ab, welches beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Man schüttelt sie mehrere Male mit neuen Portionen heissen Wassers, um sie von Kochsalz und überflüssiger Säure zu befreien.

Die Myristinsäure ist schneeweiss, krystallinisch, leichtlöslich in kochendem Alkohol, aus dem sie beim Erkalten in seideglänzenden Krystallen anschiesst. Sie ist wenig löslich in kaltem Aether, über + 30° löst sie sich aber leicht darin auf. Bei der trocknen Destillation wird sie grösstentheils zersetzt, wiewohl etwas unverändert übergeht, aber dabei bildet sich keine fette Säure.

Bei der Analyse durch Verbrennung wurden folgende Resultate erhalten:

	Freie Säure.				Barytsalz.		
	Gefunden.		At.	Berechn.	Gefund.	At.	Berechn.
Kohlenstoff	74,06	74,00	28	74,06	57,09	28	57,32
Wasserstoff	12,29	12,02	56	12,09	8,95	54	9,02
Sauerstoff	13,65	13,98	4	13,85	8,09	3	8,04
				Baryt	25,97	1	25,62

Die wasserfreie Säure ist also $= C^{28}H^{54}O^{3}$, das Atomgewicht derselben $= 2777{,}12$, und sie besteht in 100 Theilen aus 77,46 Kohlenstoff, 12,18 Wasserstoff und 10,41 Sauerstoff. Die krystallisirte Säure ist $= \dot{H} + C^{28}H^{54}O^{3}$ und in ihren neutralen Salzen ist das Wasser gegen $\dot{R}$ gewechselt.

Playfair bemerkt, dass sie in so fern mit der Oenanthsäure verwandt ist, als 2 At. der letzteren 2 Doppelatome Wasserstoff weniger enthalten, als 1 Atom Myristinsäure. Diese enthält 1 Atom Kohlenstoff weniger als die Cocinsäure (Jahresb. 1842, S. 310).

Die Myristinsäure ist ferner auf die Weise mit der Margarinsäure verwandt, dass wenn zu 1 Atom der ersteren noch 6 Atome Wasser addirt werden, die letztere erhalten wird. Von der Margarinsäure unterscheidet sie sich in Betreff der chemischen Eigenschaften durch einen niedrigeren Schmelzpunkt, durch leichtere Löslichkeit in Alkohol so wohl der Säure, als auch ihrer Salze mit alkalischer Basis, und vor Allem dadurch, dass sie mit Alkalien keine saure Salze bildet. Von Salpetersäure wird sie beim Kochen zersetzt, aber die Producte der Zersetzung sind in der sauren Flüssigkeit löslich, und wurden nicht genauer untersucht.

Das *Kalisalz* wird erhalten, wenn man die Säure mit kohlensaurem Kali sättigt und das Salz in wasserfreiem Alkohol auflöst, wobei ein Ueberschuss an kohlensaurem Kali ungelöst zurückbleibt. Es ist weiss, leichtlöslich in Wasser und Alkohol, aber unlöslich in Aether. Seine Lö-

sung in Wasser ist leichtflüssig. Es enthält nach dem Trocknen kein Wasser. Das *Barytsalz* wird durch doppelte Zersetzung des Kalisalzes mit einem Barytsalz gebildet und niedergeschlagen. Es ist wenig löslich in Wasser und Alkohol, und nach dem Trocknen wasserfrei. Das *Bleioxydsalz* wird auf dieselbe Weise erhalten, aber es ist ein Gemenge von Salzen von ungleichem Sättigungsgrade. Wird das noch nicht verseifte Myristin mit Bleiessig längere Zeit gekocht, so wird es von dem Bleioxyde verseift, das Glycerin löst sich in der Flüssigkeit auf und kann daraus nach der Abscheidung des Blei's mit Schwefelwasserstoff durch Verdunstung dargestellt werden. Die Myristinsäure fällt mit Bleioxyd verbunden nieder, ein Doppelsalz bildend mit essigsaurem Bleioxyd, welches ein schweres, weisses, in Wasser unlösliches Pulver ist, welches zufolge einer damit angestellten Analyse aus $\dot{P}b^3\bar{A} + 4\dot{P}b\bar{M}y$ ($\bar{M}y = C^{28}H^{54}O^3$) zusammengesetzt ist. Das *Kupferoxydsalz* fällt in Gestalt eines blassgrünen, in Wasser unlöslichen Pulvers nieder, welches Wasser enthält. Das *Silberoxydsalz* fällt als ein leichtes, weisses Pulver nieder, welches im Lichte bald schwarz wird. Es löst sich in kaustischem Ammoniak, und schiesst daraus bei freiwilliger Verdunstung in grossen durchsichtigen Krystallen an (ob diese frei von Ammoniak sind, ist nicht angegeben worden). Es scheint 1 Atom chemisch gebundenen Wassers auf 2 Atome Salz zu enthalten.

Das *Myristin*, d. i. das myristinsaure Glycerin, gereinigt durch wiederholte Umkrystallisirung aus einer Lösung in kochendem Aether und Aus-

pressen, ist seideglänzend, krystallinisch, löslich nach allen Verhältnissen in kochendem Aether, weniger löslich in heissem Alkohol, und unlöslich in Wasser. Sein Schmelzpunkt ist $= +31^0$.

Bei der Verbrennungs-Analyse wurde es zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	75,54	118	75,65
Wasserstoff	12,22	226	11,82
Sauerstoff	12,24	15	12,53

was berechnet wurde zu:

4 Atome Myristinsäure	$= 112C + 216H + 12O$
2 Atome Glycerin	$= 6C + 8H + 2O$
1 Atom Wasser	$= 2H + O$
	$= 118C + 226H + 15O.$

Diese Berechnung der Zusammensetzung des Glycerins, welches nach Pelouze's Analyse $= C^6H^{14}O^5$ ist, also $6H + 3O$, d. h. $3\dot{H}$, mehr enthält, wie hier für 2 Atome angenommen wird, gründet sich auf eine vorhergegangene Analyse des Palmitins von Stenhouse *). Das Palmitin gibt bei der Verseifung Glycerin und Palmitinsäure; aber als bei der Analyse des Palmitins die Bestandtheile von 1 Atom Palmitinsäure von den gefundenen Quantitäten abgezogen wurden, so blieb für das Glycerin nur C^3H^4O, was daher als seine Zusammensetzungsformel angenommen wurde.

Der *flüssigere Theil*, welchen Alkohol aus der Muscatbutter auszieht, besteht aus einem flüchtigen Oel und einem fetten Oel, die durch Destil-

*) Ann. der Chemie und Pharmacie XXXVI, 55.

lation mit Wasser getrennt werden können. Werden sie ohne Wasser destillirt, so geht zuerst das flüchtige Oel über, und darauf sublimirt sich Paraffin, in Folge einer Metamorphose des fetten Oels. In der Retorte bleibt eine schwarze Masse zurück, die in Kalihydrat löslich ist, und aus der warmen Lösung durch Salzsäure wieder abgeschieden wird, als ein schwarzes Oel, welches zu einem humusähnlichen Körper erstarrt. Löst man es in Alkohol und verdunstet die Lösung, so scheidet sich zuerst ein schwarzes Fett ab und darauf ein farbloses Fett; beide krystallisiren nicht, gehen aber mit Basen Verbindungen ein. Das schwarze verliert seine Farbe nicht durch Behandlung mit Holzkohle.

Talgsäure mit Salpetersäure.

Bromeis *) hat seine Untersuchungen über die Zersetzung der Talgsäure und Margarinsäure durch Salpetersäure (Jahresb. 1842, S. 307) fortgesetzt, wobei er fand, dass sich die Talgsäure zuerst in Margarinsäure verwandelt, ganz einfach durch eine stattfindende höhere Oxydation auf Kosten der Salpetersäure, so dass R^2O^5 in $2RO^3$ übergeht, und dass hernach die Margarinsäure durch fortgesetzte Einwirkung der Salpetersäure in Bernsteinsäure und Korksäure verwandelt wird. Die Bernsteinsäure, welche dann erhalten wurde, nachdem sich die Korksäure beim Hinstellen der sauren Mutterlauge zur Krystallisation abgesetzt hatte, krystallisirte jedoch nicht in der Form der Bernsteinsäure in glänzenden tafelförmigen Krystallen, sondern in runden Körnern. Dies wies eine Verschiedenheit aus, welche einem Rück-

*) Ann. der Ch. u. Pharm. XXXVII, 292.

halt an Korksäure anzugehören schien. Durch Fällung der Salze der Säure mit Metalloxyden wurde die Abscheidnng der Korksäure nicht erreicht, weil beide schwerlösliche Verbindungen bilden. Aber durch Sublimation glückte ihre völlige Trennung, indem sich die Bernsteinsäure sublimirte, während die Korksäure zerstört wurde mit Zurücklassung von Kohle, worauf die Bernsteinsäure in ihrer gewöhnlichen Tafelform aus der Lösung in Wasser anschoss, und auf diese Weise im höchsten Grade der Reinheit erhalten wurde.

Von 2 At. Margarinsäure	$= 68C + 132H + 6O$
Von denen 36H abgehen und zu welchen 24O hinzukommen	$= 36H + 24O$,
entsteht folgendes Atomverhältniss	$= 68C + 96H + 30O$.
Aber 7 Atome Korksäure sind	$= 56C + 84H + 21O$
und 3 Atome Bernsteinsäure	$= 12C + 12H + 9O$
	$68C + 96H + 30O$.

Oelsäure mit Salpetersäure. Azoleinsäure.

Ich führte im letzten Jahresberichte, S. 307, an, dass Bromeis bei der Wiederholung von Laurent's Versuchen, wobei er die grosse Anzahl verschiedener Säuren, welche durch die Einwirkung der Salpetersäure auf Oelsäure entstehen, bestätigte, eine Aetherart erhielt, und zwar auf dieselbe Weise, welche von Laurent angegeben worden war, dass aber diese nicht oenanthsaures Aethyloxyd sei, sondern eine andere Verbindung, wiewohl die Zusammensetznng damals noch nicht bestimmt worden war. Dieses ist später gesche-

hen *), und der Aether als azoleinsaures Aethyloxyd erkannt worden, während Bromeis vorher die Existenz dieser Säure bezweifeln zu müssen glaubte. Es wurde zusammengesetzt gefunden

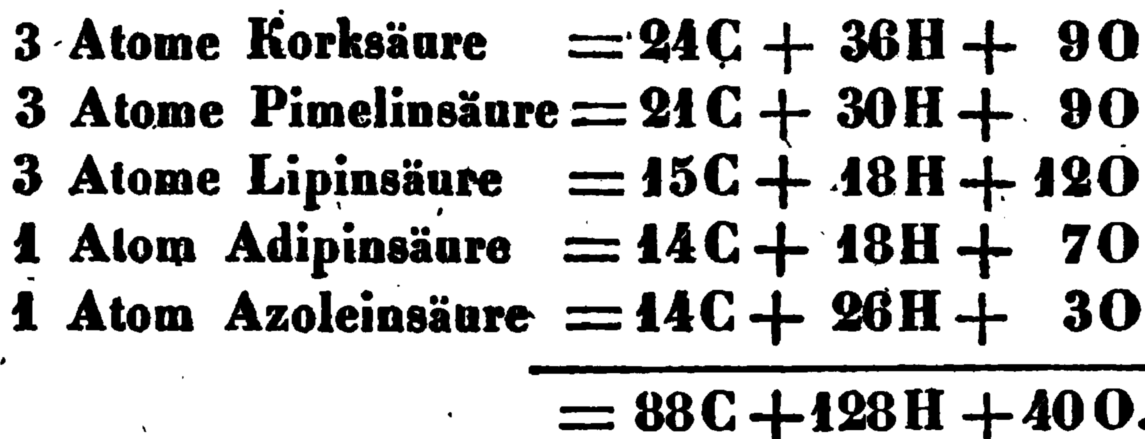
	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	68,82	18	68,75
Wasserstoff	11,32	36	11,23
Sauerstoff	19,86	4	20,02

Wird davon 1 Atom Aethyloxyd abgezogen, $= C^4H^{10}O$, so bleibt übrig $= C^{14}H^{26}O^3$, die Formel für die Azoleinsäure, welche, wie er bemerkt, ein höherer Oxydationsgrad des Radicals der Oenanthsäure sein würde. Laurent hielt die Säure in dieser Aetherart für Oenanthsäure, aber sie ist nicht diese, sondern ein höherer Oxydationsgrad desselben Radicals, der sich zu der Oenanthsäure verhält $= \dddot{R} : \ddot{R}$. Die Quantität, welche von dieser Aetherart erhalten wird, ist sehr gering, und Bromeis hatte eine zu geringe Menge, um daraus die Säure abscheiden und diese für sich untersuchen zu können. Wir werden sie jedoch sogleich kennen lernen.

Bei der Zusammenstellung der Producte von der Zersetzung der Oelsäure durch Salpetersäure zeigt sich dann, dass alle diese Säuren aus 2 Atomen Oelsäure (Elainsäure) hervorgehen, wenn davon 32 Atome Wasserstoff austreten und 32 Atome Sauerstoff hinzukommen. Denn

$$\begin{array}{lr} \text{2 Atome Oelsäure} = 88C + 160H + & 8O \\ - & 32H + 32O \\ \hline & = 88C + 128H + 40O. \end{array}$$

*) Ann. der Ch. u. Pharm. XXXVII, 300.



3 Atome Korksäure	$= 24C + 36H + 9O$
3 Atome Pimelinsäure	$= 21C + 30H + 9O$
3 Atome Lipinsäure	$= 15C + 18H + 12O$
1 Atom Adipinsäure	$= 14C + 18H + 7O$
1 Atom Azoleinsäure	$= 14C + 26H + 3O$
	$= 88C + 128H + 40O.$

Indessen da alle diese Säuren in wasserhaltigem Zustande erhalten werden, so bindet jedes Atom derselben 1 Atom Wasser und das Atom der Adipinsäure 2 Atome, zusammen 12 Atome Wasser. Also wenn die 2 Atome Wasser der Oelsäure, oder 1 Atom auf jedes Atom Säure mit eingerechnet werden, so wird der richtige Ausdruck so: Es werden 10 Atome Wasser gebildet, die in Verbindung bleiben, während 12 Atome Wasserstoff austreten, und 42 Atome Sauerstoff mit den Bestandtheilen der wasserhaltigen Oelsäure in Verbindung treten.

Ricinusöl mit Salpetersäure.

Die Azoleinsäure ist späterhin in Liebig's Laboratorium von Tilley*) genauer studirt worden. Derselbe hat gefunden, dass sie durch Behandlung des Ricinusöls mit Salpetersäure erhalten wird. Man vermischt 1 Theil Ricinusöl mit der doppelten Gewichtsmenge Salpetersäure, die vorher mit gleichen Theilen Wassers verdünnt worden ist, und erhitzt es damit im Sandbade in einer Retorte mit Vorlage. Sobald das Gemisch warm wird, beginnt eine so heftige Gas-Entwickelung, dass die Retorte aus der Capelle genommen werden muss, bis die Einwirkung nachzulassen anfängt. Hierauf geht der Process lang-

*) Ann. der Ch. u. Pharm. XXXIX, 169.

samer vor sich, und er muss dann einige Tage fortgesetzt werden. In die Vorlage geht, ausser Wasser und ein wenig Salpetersäure, ein ölähnlicher saurer Körper über, während in der Retorte ein saures Liquidum und oben darauf ein dickes Fett zurückbleibt. Die Flüssigkeit wird davon abgegossen und das Fett abgewaschen, worauf man es mit vielem Wasser, von dem von Zeit zu Zeit mehr zugesetzt werden muss, so lange destillirt, als mit dem Wasser noch ein ähnlicher Körper überzugehen fortfährt. Dieser ist, gleichwie das bei der Behandlung mit Salpetersäure Uebergegangene, Azoleinsäure. Sie wird gesammelt und getrocknet, indem man geschmolzenes Chlorcalcium oder verglaste Phosphorsäure in dieselbe legt. Sie ist dann ein farbloses, durchsichtiges, ölähnliches Liquidum, welches einen eigenthümlichen aromatischen Geruch besitzt, und einen stechenden, reizenden Geschmack hat. Ihr Kochpunkt ist + 148°, aber sie beginnt bald, auch in dieser Temperatur, auf ein Mal geschwärzt und zerstört zu werden, so dass sie nicht für sich destillirt werden kann. Sie brennt mit klarer, rusender Flamme. Die Analyse sowohl der Säure, als auch ihres Silberoxydsalzes durch Verbrennung gab folgende Resultate:

	Säure.			Silbersalz.		
	Gefund.	At.	Berechn.	Gefund.	At.	Berechn.
Kohlenstoff	65,33	14	65,05	35,56	14	35,86
Wasserstoff	10,60	28	10,63	5,68	26	5,43
Sauerstoff	24,07	4	24,32	9,78	3	10,07
Silberoxyd	—	—	—	48,98	1	48,64.

Die Säure ist also $= \dot{H} + C^{14}H^{26}O^{3}$, und in ihren Salzen wird das $\dot{H}$ gegen $\dot{R}$ ausgewechselt.

Die von Bromeis gemachte Bemerkung, dass diese Säure ein höherer Oxydationsgrad des Radicals der Oenanthsäure sei, hat Tilley veranlasst, die Benennung dieser Säure nach einem wissenschaftlichen Grunde zu verändern. Das Radical, $= C^{14}H^{26}$, hat er *Oenanthyl*, die Oenanthsäure *oenanthylige Säure*, und die Azoleinsäure *Oenanthylsäure* genannt. Diese Namen-Veränderung ist ein sehr grosses Bedürfniss gewesen, besonders da Azoleinsäure eine höchst unpassende Benennung war.

Das *Kalisalz* krystallisirt nicht, sondern es bildet bei der Verdunstung eine dicke, durchscheinende Gelée. Das *Barytsalz*, bereitet durch Kochen der Lösung der Säure in Alkohol mit kohlensaurem Baryt, bis alle saure Reaction der Flüssigkeit verschwunden ist, schiesst beim Erkalten der Flüssigkeit in perlmutterglänzenden Schuppen an, die sich in Wasser und Alkohol, aber nicht in Aether lösen. Es ist wasserfrei und $= \dot{B}a \ddot{O}e$. Das *Bleioxydsalz*, auf dieselbe Weise bereitet, schiesst ebenfalls in Schuppen an. Durch doppelte Zersetzung in Wasser wird ein in diesem unlösliches citronengelbes Pulver abgeschieden! Das *Kupferoxydsalz* ist schwerlöslich; es wird in schönen, grünen, seideglänzenden Krystallen erhalten, wenn man die Säure zu einer Lösung von essigsaurem Kupferoxyd mischt und sie dann zusammen einige Zeit stehen lässt. Das *Silberoxydsalz*, gebildet durch doppelte Zersetzung, fällt in Gestalt von weissen Flocken nieder. Wird dieses Salz der trocknen Destillation unterworfen, so geht in die Vorlage ein Oel und ein festes

Fett über, die keine von den Eigenschaften einer Säure haben. Das feste Fett schiesst aus einer Lösung in warmem Alkohol beim Erkalten in nadelförmigen Krystallen an, aber es ist nicht weiter untersucht worden.

Aus der, bei der Bereitung der Oenanthylsäure aus Ricinusöl in der Retorte gebliebenen sauren Flüssigkeit setzt sich, wenn man sie warm abgiesst, beim Erkalten Korksäure ab.

Wachs, Bleichen desselben.

Solly *) gibt folgende Methode als sehr vortheilhaft zur schnellen Bleichung des Wachses an. Man schmilzt das Wachs in einem irdenen Gefässe bei gelinder Wärme, setzt eine kleine Quantität Schwefelsäure (die vorher mit ihrer doppelten Gewichtsmenge Wassers verdünnt worden ist) hinzu und darauf salpetersaures Natron in kleinen Portionen nach einander, während man das Ganze warm erhält und wohl umrührt, bis die dabei entwickelte Salpetersäure die gelbe Farbe zerstört hat und das Wachs farblos geworden ist. Man lässt es dann erkalten und schmilzt es aufs Neue über reinem Wasser, um freie Säure und schwefelsaures Natron daraus wegzunehmen.

Flüchtige Oele. Apfelsinenöl.

Voelckel **) hat in Wöhlers Laboratorium das mit Wasser aus zerschnittenen Apfelsinenschalen abdestillirte Oel analysirt, und die Zusammensetzung desselben ganz gleich mit der des Cedroöls gefunden $= C^5H^8$.

Citronenöl.

Deville ***) hat gezeigt, dass wenn Citronenöl auf dieselbe Weise, welche Wiggers für das

*) Journ. für pract. Chemie, XXII, 372.

**) Ann. der Ch. u. Pharm. XXXIX, 120.

***) L'Institut, Nr. 416, p. 427.

Terpentinöl angegeben hat (Jahresb. 1842, S. 335), mit Alkohol und ein wenig Salpetersäure behandelt wird, nach einem Monat ganz ähnliche Krystalle erhalten werden, wie die aus Terpenthinöl. Sie sind beide gleich zusammengesetzt und isomorph, gerade rectanguläre Prismen bildend.

Oel des Cedernholzes.

Das Oel der virginischen Ceder ist von Walter *) analysirt worden. Es bildet eine krystallinische, weiche, weisse, etwas sich ins Rothe ziehende Masse, die zwischen + 100° und + 150° ein wenig Wasser verliert. Beim Erkalten fängt es bei + 27° an zu erstarren, aber die Temperatur steigt dann auf + 32°. Bei + 275° fängt es an zu kochen und bei + 282° geht der grösste Theil davon über. Bei + 390° bleibt in der Retorte eine geschwärzte, schwerflüssige Masse, die durch den Einfluss der hohen Temperatur eine Veränderung erlitten hat.

Das Destillat besteht aus einem festen und einem flüssigen Theil, welcher letztere strohgelb ist. Durch Pressen können sie getrennt werden. Der ausgepresste feste Theil wurde in Alkohol aufgelöst und mehrere Male damit umkrystallisirt, um ihn von einem Rückhalt des flüssigen Theils zu befreien.

Das feste Oel bildet nach dem Schmelzen und Wiedererstarren eine krystallisirte Masse von besonderem Glanz. Es besitzt einen eigenthümlichen, gewürzhaften Geruch, welcher dem des Holzes der Bleifedern, welche gewöhnlich aus Cedernholz gemacht werden, ähnlich ist. Der Geschmack ist undeutlich. Sein Schmelzpunkt

*) Ann. de Ch. et de Phys. I, 498.

ist + 74° und sein Kochpunkt + 282°. Es ist wenig löslich in Alkohol, aus dem es sich beim Erkalten in seideglänzenden Nadeln wieder absetzt. Das specifische Gewicht seines Gases ist nach Versuchen = 8,4.

Es besteht nach Walters Analyse aus $C^{32}H^{52}O^{2}$, aber die Analyse entspricht dieser Formel nicht gut, und sie muss demnach wiederholt werden.

	Gefunden.	At.	Berechnet.	At.	Berechnet.
Kohlenstoff	81,76	32	82,3	30	81,36
Wasserstoff	11,32	52	10,9	52	11,54
Sauerstoff	6,92	2	6,8	2	7,10.

Wird das specifische Gewicht nach der Formel mit der Annahme berechnet, dass die 84 Volumen sich zu 4 condensirt haben, so erhält man 8,16.

Der flüssige Theil des Cedernöls enthält keinen Sauerstoff. Das feste Oel lässt sich in denselben verwandeln, wenn man es mit wasserfreier Phosphorsäure destillirt. Es ist schwach gelblich und besitzt einen anderen Geruch, als das feste Oel. Hat einen pfefferartigen Geschmack, 0,984 specifisches Gewicht bei + 15°, und + 248° Kochpunkt. Schwefelsäure schwärzt sich damit und scheidet ein flüssigeres, gelbliches Oel ab, aber es bildet sich keine gepaarte Schwefelsäure. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	88,9	32	89,0
Wasserstoff	11,4	48	11,0.

Diese Zahlen stimmen so nahe mit der Formel für das Terpenthinöl, dessen Zusammensetzung auch das flüchtige Oel von Juniperus

communis hat, überein, dass es, da die Ceder der Gattung Juniperus angehört, sehr wahrscheinlich ist, dass das Cedernöl ebenfalls diese Zusammensetzung hat, wovon auch die zweite von mir hinzugefügte Berechnung der Zusammensetzung des festen Oels weniger abweicht, als die von Walter.

Flüssiges Oel aus dem Elemiharze.

Deville *) hat das flüchtige Oel untersucht, welches durch Destillation des Elemiharzes mit Wasser erhalten wird. Er hat es nach der Formel des Terpenthinöls zusammengesetzt gefunden, gleichwie Stenhouse (Jahresb. 1842, S. 351). Er gibt folgende Eigenschaften davon an: Es ist farblos, riecht ziemlich angenehm, ist dünnflüssig, hat 0,849 specif. Gewicht bei + 11°5. Seine Refraction ist mit der des Terpenthinöls gleich, oder 1,4719 bei + 14°. Es dreht die Polarisations-Ebene nach links, und es ist eins von den Oelen, welche sie am stärksten nach dieser Richtung drehen. Sein Kochpunkt ist + 174°. Sein specifisches Gewicht in Gasform ist mit dem des Citronenöls gleich. Es gibt, der Angabe von Stenhouse zuwider, mit Salzsäure eine krystallisirte Verbindung, neben einer nicht krystallisirten, die beide unter sich und mit der des Citronenöls isomerisch sind, nämlich $C^{10}H^{18}Cl^{2}$. Es absorbirt das Salzsäuregas bis zu 47,68 Procent von seinem Gewicht, aber die feste Verbindung setzt sich nicht eher daraus ab, als bis der Ueberschuss an Salzsäure im luftleeren Raume davon abgedunstet worden ist. Es verändert die Rotations-Ebene des polarisirten Lichts nicht.

---

*) L'Institut. Nr. 369, p. 22.

Rossignon *) gibt an, dass Aepfel, welche von einer krankhaften Veränderung, welche er Cellulostase nennt, und welche ihnen einen Moschusgeruch ertheilt, ergriffen sind, bei der Destillation mit Wasser ein flüchtiges Oel liefern, welches bei + 109° kocht, und nach seiner Analyse aus 63,15 Kohlenstoff, 20,65 Wasserstoff und 15,15 Sauerstoff besteht. Die Krankheit eines Apfels steckt einen anderen an, der damit geimpft wird, aber sie kann auch nach Pelouze auf Pflaumen eingeimpft werden, welche dann ein dem Bittermandelöl ähnliches Oel liefern, und auf Weintrauben, deren Kerne dann ein Oel geben, welches dem Patchouly ähnlich riecht. Flüchtiges Oel aus Aepfeln.

Pagenstecher **) gibt an, dass man aus Wasser, welches mehrere Male wiederholt über frische Blätter von Lactuca sativa abdestillirt worden ist, mit Aether ein flüchtiges Oel ausziehen kann, welches farblos, leichtflüssig und flüchtig ist, und einen reizenden Geruch und Geschmack besitzt. Bleibt das Destillirte einige Zeit sich selbst überlassen, so setzt sich eine geringe Menge krystallinischer Flocken von Schwefel daraus ab. Wird es verdunstet, nachdem es seinen Geruch verloren hat, so hinterlässt es einen gelbweissen Rückstand, aus welchem Alkohol ein Harz und ein wenig Schwefel auszieht. Flüchtiges Oel aus Lactuca sativa.

Völckel ***) hat in Wöhler's Laboratorium das flüchtige Oel analysirt, welches durch Destillation des Semen Cinae (des Samens von Ar- Flüchtiges Oel aus Semen Cinae.

*) Journ. für pract. Chemie, XXIII, 398.

**) Pharmac. Centralb. 1841, S. 191.

***) Ann. der Ch. u. Pharm. XXXIII, 110.

temisia santonica und anderen zu dieser Gattung gehörenden Species) erhalten wird. Es ist gelblich, hat 0,936 specifisches Gewicht, und wird durch Rectification farblos. Es scheint ein Gemenge von zwei isomerischen, aber ungleich flüchtigen Oelen zu sein, die durch Destillation nicht völlig getrennt werden können. Die Analyse 1 ist von dem flüchtigeren und 2 von dem weniger flüchtigen gemacht worden.

	1	2	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	77,985	77,972	18	78,038
Wasserstoff	10,460	10,563	30	10,619
Sauerstoff	11,555	11,475	2	11,343

$= C^{18}H^{30}O^{2}$.

Mit Kalihydrat im Ueberschuss destillirt, liefert es ein Oel, welches dem Pfeffermünzöl ähnlich ist.

Ausdehnung der flüchtigen Oele durch Wärme.

Aubergier *) hat einen Auszug einer Arbeit über verschiedene physikalische Verhältnisse der flüchtigen Oele, welche nach der Formel $C^{10}H^{16}$ zusammengesetzt sind, mitgetheilt. Er hat gefunden, dass Terpenthinöl, Wacholderöl und Citronenöl einerlei specif. Gewicht haben bei einer gleichen Anzahl von Graden unter ihrem Siedepunkt. Ihre Volumveränderung beträgt im Allgemeinen zwischen 0° und 100° etwa 1/10 von ihrem Volum. Aber Cubebenöl macht davon eine höchst merkwürdige Ausnahme, indem es sich um 0,82473 von seinem Volum ausdehnt.

Metamorphosen der flüchtigen Oele.

Gay-Lussac **) hat die Anzeige gemacht, dass es ihm unter der Beihülfe von Larivière ge-

*) Journ. de Pharmac. XXVII, 278.

**) L'Institut. Nr. 369. p. 21.

glückt sei, Terpenthinöl der Einwirkung von Wärme auf die Weise auszusetzen, dass es in Oele von grösserer und in andere Oele von geringerer Flüchtigkeit, als Terpenthinöl, verwandelt wird. Er zeigte der französischen Academie der Wissenschaften am 18. Jan. 1841 das flüchtigste von diesen Oelen, welches eben so flüchtig wie Aether war. Sauerstoffhaltige Oele, z. B. Lavendelöl, bringen unter denselben Umständen eine Menge Essigsäure hervor, in welche der Sauerstoff derselben eintritt. Die Methode, nach welcher diese Wirkung der Wärme bewirkt wird, so wie auch die genaueren Resultate sollen den Gegenstand einer nächstens zu publicirenden Abhandlung ausmachen, die indessen bis jetzt noch nicht erschienen ist.

Terpenthinöl mit Salpetersäure.

Bromeis *) hat Terpenthinöl mit kochender Salpetersäure behandelt. Die Einwirkung ist im Anfange sehr heftig, so dass die Masse leicht übersteigt. Nach einer mehrtägigen Einwirkung verschwindet das Oel ganz, und man erhält eine klare Lösung, die sich beim Verdünnen mit vielem Wasser trübt und Harz absetzt. Colophonium gibt dieselbe Lösung, und seine Anwendung hat den Vortheil, dass die anfängliche Einwirkung nicht so heftig ist, und dass während der mehrtägigen Operation nichts von dem angewandten Material mit der Säure wegdunstet.

Die verdünnte Lösung lässt beim Verdunsten

*) Ann. der Ch. u. Pharm. XXXVII, 297.

im Wasserbade eine Masse zurück, welche beim Wiederauflösen in Wasser ein wenig Harz zurücklässt. Die Lösung ist farblos und schmeckt scharf sauer und intensiv bitter. Verdunstet man sie bis zur Syrupdicke, so wird sie gelblich, und zuletzt bleibt eine bräunliche spröde Masse zurück. Ueberlässt man sie in Gestalt eines dünnen Syrups an einem kalten Orte einige Wochen lang sich selbst, so schiessen daraus kleine regelmässige Krystalle an, die durch Abgiessen der Mutterlauge und Abspülen der Krystalle mit ein wenig kaltem Wasser rein dargestellt werden können. Sie sind eine neue Säure, welche Bromeis *Terpenthinsäure* genannt hat. Die Krystalle sind sehr klein, und die Seitenflächen derselben ausserordentlich glänzend. Unter dem Mikroscope zeigen sie sich als vierseitige Prismen mit schiefer Endfläche. Sie bedürfen zum Schmelzen eine höhere Temperatur, dann rauchen sie etwas, ohne sich zu sublimiren, blähen sich ein wenig auf und werden zersetzt. Eine sie vor vielen anderen Säuren auszeichnende Eigenschaft besteht darin, dass ihre Lösung in Wasser nicht durch basisches essigsaures Bleioxyd, und ihr Ammoniaksalz nicht durch neutrales essigsaures Bleioxyd, Chlorcalcium und salpetersaures Silberoxyd gefällt wird. Wird die mit salpetersaurem Silberoxyd im geringen Ueberschuss versetzte Flüssigkeit verdunstet und erkalten gelassen, so schiesst das Silbersalz in kleinen Büscheln von seideglänzenden Krystallen an. Durch die Analyse sowohl der krystallisirten Säure, als auch ihres Silbersalzes wurde die Zusammensetzung der Säure bestimmt zu:

	Krystallisirte Säure.			Wasserfr. Säure.
	Gefunden.	Atome.	Berechnet.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	53,95	14	53,66	14	56,85
Wasserstoff	6,76	20	6,22	18	5,97
Sauerstoff	39,29	8	40,12	7	37,18

In Rücksicht auf die Berechnung des Resultats der Analyse verdient bemerkt zu werden, dass die Formel 0,54 von 1 Procent Wasserstoff weniger voraussetzt, als die Analyse gab, ohne dass dafür $4\frac{1}{2}$ Procent Sauerstoff mehr, als die Formel ausweist, erhalten worden ist, woraus es sich ergibt, dass dies nicht von zufälliger Feuchtigkeit abhängig sein kann. Die berechnete Zusetzung der Säure muss dann werden:

	Atome.	Procente.
Kohlenstoff	14	53,355
Wasserstoff	22	6,831
Sauerstoff	8	39,814.

$= C^{14}H^{20}O^{7} + \dot{H}$, welche Formel besser mit dem Resultat der Analyse übereinstimmt. Bei der Entstehung der Terpenthinsäure bildet sich keine Oxalsäure. Aus 3 Atomen Terpenthinöl $= 30C + 48H$ entstehen 2 Atome von der Säure auf die Weise, dass sich 2 Atome Kohlenstoff zu Kohlensäure und 4 Atome Wasserstoff zu Wasser oxydiren, und dass zu dem Uebrigen $28C + 44H$ sich 16 Atome Sauerstoff hinzufügen, so dass daraus $2(C^{14}H^{20}O^{7} + \dot{H})$ entstehen.

Oleum Cumini. Metamorphosen desselben.

Gerhardt und Cahours *) haben gemeinschaftlich eine sehr interessante Arbeit über die Metamorphosen des Oleum Cumini mitgetheilt,

*) Ann. de Ch. et de Phys. I, p. 60.

wobei sie sich vorzüglich des Kalihydrats als Reagens bedient haben; bereits im Jahresberichte 1842 S. 347 sind einige Resultate davon angeführt worden.

In der Einleitung zu dieser Arbeit bemerken sie, dass wenn die drei flüchtigen Oele von Cuminum Cyminum, Valeriana officinalis und Anthemis nobilis mit geschmolzenem Kalihydrat behandelt werden, jedes derselben ein sauerstofffreies Oel hervorbringt und eine Säure, die sich mit dem Kali vereinigt. Die beiden letzten bringen Valeriansäure hervor. Das sauerstofffreie Oel, welches dabei aus dem Valerianöl abgeschieden wird, verwandelt sich durch Oxydation auf Kosten der Luft oder oxydirender Reagentien in Campher. Das von Anthemis nobilis bringt ganz andere Reactionen hervor.

Ich will nun die über Oleum Cumini erhaltenen ausführlicheren Nachrichten mittheilen, ohne das im vorigen Jahresbericht bereits Angeführte zu berücksichtigen.

Das Oleum Cumini, so wie es im Handel vorkommt, hat eine gelbliche Farbe, riecht unangenehm und stark, reagirt schwach sauer in Folge einer fremden, auf Kosten der Luft gebildeten Einmengung. Es ist aus ungleich flüchtigen Oelen gemengt, fängt bei + 170° an zu sieden, und dieser Siedepunkt steigt bald auf + 230 und darüber. Sie fractionirten das Destillationsproduct in 5 Theile; der erste enthielt 0,88 Proc., der zweite 1,36 Proc., der dritte 2,26 Proc. der vierte 3,06 Proc. und der fünfte 3,66 Proc. Sauerstoff. Diese Ungleichheiten kommen davon her, dass es ein sauerstoffhaltiges, weniger flüchtiges, und ein

sauerstofffreies, flüchtigeres Oel enthält, in dessen Dämpfen das erstere in zunehmender Menge abdunstet, wodurch dessen relative Menge während des Fortgangs der Destillation vermehrt wird. Das sauerstofffreie Oel nennen sie *Cymèn* (wir wollen es *Cymin* nennen), und das sauerstoffhaltige *Cuminol*.

Diese beiden Oele sind in dem Semen Cumini fertig gebildet vorhanden, und sie sind nicht, wie das Bittermandelöl, neu gebildete Producte. Sie können mit Alkohol aus dem Samen ausgezogen und aus dem Alkohol durch Wasser abgeschieden werden.

Cuminol. Dieses Oel wird auf folgende Weise rein erhalten. Das Oleum Cumini wird im Oelbade bei + 200° destillirt, bis nichts davon mehr übergeht. Das Cymin verflüchtigt sich dann gänzlich und führt viel Cuminol mit. Hierauf wird die Destillation in höherer Temperatur fortgesetzt, während man getrocknetes Kohlensäuregas durch das Destillationsgefäss leitet. Je rascher die Operation geschieht, desto besser; das übergegangene Oel wird in ganz angefüllten und wohl verschlossenen Flaschen aufbewahrt, weil es sich durch Luft schnell verändert. Cuminol und dessen Metamorphosen.

Das Oel ist farblos oder schwach gelblich, riecht stark, unangenehm und anhaltend nach römischem Kümmel, und schmeckt brennend. Sein Siedepunkt ist + 220°. Sein specif. Gewicht in Gasform ist nach Versuchen = 5,24 und nach der Rechnung = 5,094. Sein specif. Gewicht in flüssiger Form ist nicht angegeben worden. Es verändert sich leicht durch die Luft, auch bei ihrer gewöhnlichen Temperatur, und noch mehr

bei der Destillation in Berührung mit Luft. Gegenwart von Alkali beschleunigt diese Veränderung. Ein Gemisch von Schwefelsäure und Kalibichromat vollbringt sie sehr schnell. Wasserhaltiges Chlor oder Brom, so wie starke Salpetersäure, die man tropfenweise zusetzt und von der man die Vollendung der Einwirkung bei jedem zugesetzten Tropfen abwartet, bringen dieselbe Verwandlung hervor. In erhöhter Temperatur wird die neue Säure auch durch eine schwächere Salpetersäure zerstört und ein harzähnlicher Körper gebildet. Schwefelsäure färbt sich damit rothbraun, und Wasser fällt dann aus ihr eine zähe Masse, aber es entsteht keine gepaarte Schwefelsäure. Salzsäure verwandelt es während der Verdunstung theils in Cuminsäure und theils in ein Harz. Das Oel absorbirt Ammoniakgas und es verwandelt sich dabei allmälig in eine weisse, feste Masse. Es wird auch durch Cyankalium in einen festen Körper verwandelt, dessen Bereitung jedoch nicht immer glückt.

Das Cuminol besteht nach ihrer Angabe, C = 75,00 angenommen, aus:

	Gefunden.		Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	80,72	81,02	20	81,08
Wasserstoff	8,55	8,40	24	8,11
Sauerstoff	10,73	10,58	2	10,81.

Gerhardt und Cahours bemerken, dass so lange sie das ältere, von mir angegebene, höhere Atomgewicht des Kohlenstoffs angewandt hätten, sei es ihnen nicht geglückt, das Problem der Zusammensetzung dieser Oele zu lösen, dessen Lösung ihnen auch nicht ohne „les belles experiences de Mr. Dumas et Stass" gelungen wäre.

Man verwundert sich hierüber nicht ohne Grund, da doch die Zusammensetzung der sauerstofffreien flüchtigen Oele mit dem weniger richtigen Atomgewicht bestimmt worden ist, und noch mehr bei Betrachtung von Analysen und Berechnungen, wie die hier angeführten, wobei 0,44 bis 0,3 Wasserstoff mehr erhalten wurde, als der Formel entspricht, ungeachtet der Sauerstoffgehalt geringer ausgefallen ist, als die Rechnung annimmt. Woher ist dieser Wasserstoff gekommen, wenn das Oel nach der Berechnung zusammengesetzt ist? Man löst Probleme nicht eher, als bis man so genaue Analysen macht, dass man ihren Resultaten in der Berechnung keine Gewalt anzuthun wagt, und dann bedeutet ein kleiner Fehler in den Atomgewichten nichts, man erhält, wie allgemein bekannt ist, richtige Formeln. Die eine von diesen Analysen entspricht der Formel $C^{40}H^{50}O^{4}$; aber kein Umstand veranlasst die Vermuthung, dass diese desshalb richtiger sei. Die Analyse muss besser wiederholt werden.

Cuminsäure nennen sie die Säure, welche bei der Zersetzung des Cuminols gebildet wird, entweder wenn man dieses in geschmolzenes Kalihydrat tropft, wobei sich Wasserstoffgas entwickelt, oder durch Oxydation in der Luft, wobei sich der Wasserstoff auf Kosten der Luft oxydirt. Aus der Lösung des zurückgebliebenen Kalisalzes fällt Salpetersäure die Cuminsäure, welche schwer löslich ist. Hat man Oleum Cumini angewandt, so scheidet sich bei der Auflösung ein wenig Cymèn ab, welches abfiltrirt wird, und darauf fällt Salpetersäure mit der Säure ein Harz, von dem die

Säure durch Auflösen in der kochenden sauren Flüssigkeit befreit wird, aus der sie beim Erkalten sich wieder abscheidet.

Die Säure krystallisirt in farblosen, schönen, prismatischen Tafeln, schmeckt scharf sauer und riecht schwach und den Wanzen ähnlich. Sie schmilzt in Wasser bei + 92° und schwimmt dann auf dem Wasser in Gestallt eines farblosen Oels, welches beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Ihr Siedepunkt ist über + 250°, aber sie fängt schon weit darunter an sich zu sublimiren, und sie verflüchtigt sich ohne Rückstand. Geschieht die Sublimation langsam, so schiesst das Sublimat in zolllangen Nadeln an. Sie ist wenig löslich in kaltem Wasser, löslicher in kochendem, woraus sie beim Erkalten niederfällt. Die Gegenwart von einer Säure macht sie in Wasser etwas löslicher. Von Alkohol und Aether wird sie leicht aufgelöst, und während der Verdunstung derselben krystallisirt sie. Von Schwefelsäure wird sie ohne Farbe aufgelöst; die weniger reine ertheilt der Schwefelsäure eine rothe Farbe. Mit rauchender Salpetersäure scheint sie sich unter Entwickelung von rothen Dämpfen zu einer gepaarten Salpetersäure zu vereinigen, welche noch nicht untersucht worden ist.

Durch die Analyse sowohl der krystallisirten Säure als auch ihrer Salze, von denen ich hier als Beispiele das Silbersalz und das cuminsaure Aethyloxyd auswähle, wurde sie zusammengesetzt gefunden aus:

	Kristallisirte Säure.				Silberoxydsalz			Aethyloxydverbindg.		
	Gefund.		At.	Berechn.	Gef.	At.	Berechn.	Gef.	At.	Berechn.
Kohlenstoff	73,09	73,15	20	73,17	44,22	20	44,26	74,50	24	75,00
Wasserstoff	7,55	7,52	24	7,32	4,14	22	4,05	8,64	32	8,33
Sauerstoff	19,36	19,33	4	19,51	12,64	4	11,81	16,86	4	16,67
				$\dot{A}g$	40,00	1	39.88			

Aus diesen Analysen folgt, dass die krystallisirte Säure $= \dot{H} + C^{20}H^{22}O^{3}$ ist, und dass in ihren Salzen das Wasseratom durch 1 Atom $\dot{R}$ ersetzt wird.

Aber bei allen diesen Analysen zeigt sich, wie beim Cuminol, ein grösserer Wasserstoffgehalt, als das berechnete Resultat aufnimmt. Ein so constanter Fehler bei einer Bestimmung, die so leicht mit völliger Praecision zu machen ist, wie die des Wasserstoffs, legt dar, dass bei allen Analysen eine constante, immer auf dieselbe Weise begangene Fehlerhaftigkeit stattgefunden hat, oder dass nicht die richtige Formel gefunden worden ist.

Cuminsaure Salze. Das *Kalisalz* ist zerfliesslich. Das *Ammoniaksalz* schiesst in Büscheln von feinen Nadeln an, die in der Luft ihren Glanz verlieren und sich in ein saures Salz verwandeln. Das *Barytsalz* ist schwerlöslich und fällt in glänzenden Schuppen nieder. Es enthält kein Wasser. Das *Silberoxydsalz* fällt in Gestalt eines weissen Magma's nieder, welches sich im Lichte schnell schwärzt. Beim Verbrennen in einem offenen Gefässe lässt es einen gelben und glanzlosen Rückstand, welcher das bereits S. 111 angeführte Kohlensilber ist. Setzt man ein wenig Salpetersäure vor der Verbrennung hinzu, so bleibt metallisches Sibler zurück. Bei der

trocknen Destillation gibt dieses Salz die Cuminsäure grösstentheils sublimirt, ein wenig Kohlensäuregas und eine schwarze Masse.

Wird die Cuminsäure mit einem Ueberschuss von Kalk oder Baryt destillirt, so erhält man kohlensauren Kalk oder Baryt und ein flüchtiges Oel, ganz so wie dies mit benzoësauren Salzen stattfindet. Die Zersetzung geschieht am besten mit nur kleinen Quantitäten auf einmal, z. B. 6 Grammen Cuminsäure mit 36 Gramm. Baryt. Das Oel nennen sie Cumèn, wir wollen es Cumin nennen.

Das Cumin ist farblos, riecht angenehm, hat ein grosses Lichtbrechungsvermögen, siedet bei + 144° und destillirt unverändert über. Sein specifisches Gewicht in flüssiger Form ist nicht angegeben worden, in Gasform ist es nach Versuchen = 3,92 und nach der Rechnung = 4,12. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und flüchtigen Oelen. Es verändert sich nicht durch Kalihydrat, auch nicht bei dessen Schmelzhitze. Salpetersäure wirkt in der Kälte nicht darauf, aber ist sie stark und siedendheiss, so entsteht ein schweres Oel, welches dem Nitrobenzid analog zu sein scheint. Mit stärkerer Salpetersäure erhält man eine krystallisirte, in Wasser schwerlösliche Säure, die noch nicht genauer untersucht worden ist. Das Cumin wurde bei der Analyse zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	89,95	18	90,00
Wasserstoff	9,99	24	10,00,

$= C^{18}H^{24}$. Dass dieses das Atomgewicht desselben ist, wurde durch das specif. Gewicht in Gasform

gefunden, welches sich, wie oben angeführt wurde, der Zahl nähert, welche von der Condensation der einfachen Volumen von 42 zu 4 vorausgesetzt wird. Es ist isomerisch mit Pelletier's und Walter's Harzöl (Retinyl), Jahresb. 1840. S. 614.

Verfolgen wir diese Darstellung von Anfang bis zu Ende, so zeigt sich eine ganz vollkommene Nachahmung der Metamorphosen des Bittermandelöls in Benzoësäure und dieser in Benzin *).

Cumidschwefelsäure. Diese Vergleichung wird durch das Verhalten des Cumins zu Schwefelsäure noch vollständiger. Man löst das Cumin in seinem doppelten Gewicht rauchender Nordhäuser Schwefelsäure auf, und lässt sie nach dem gehörigen Durchrühren einige Stunden lang zusammen stehen. Die Lösung ist dunkelbraun und wird durch Verdünnung farblos. Sie wird mit kohlensaurem Baryt gesättigt, filtrirt und zur Krystallisation verdunstet. Das Salz ist so leicht lös-

*) Die Verfasser dieser Arbeit äussern sich hierüber auf folgende Weise: „In Deutschland, von woher wir jedoch diese Art von Untersuchung empfangen haben, *hat man wenig verstanden, ihren Werth einzusehen*, und zwar aus dem Grunde, weil man sich gar zu ausschliesslich von Ansichten hat leiten lassen, die gerade durch diese Untersuchungen auf eine so deutliche Weise bestritten werden. Für uns, *die wir nicht blind an einem System hängen, dessen Unzulänglichkeit sich durch eine Menge von Thatsachen beweisen lässt*, sind diese Untersuchungen ein kräftiges Hülfsmittel gewesen unsere Analysen zu controliren (wir haben aus dem Vorhergehenden gesehen, dass sie dieses noch sehr bedürfen) und dadurch der Theorie von den Typen eine neue Stütze zu geben". Sollte indessen diese Theorie nicht auch etwas Kurzsichtigkeit und ein bischen Unverschämtheit, die man so oft zusammen findet, hervorbringen?

lich, dass wenn man die Verdunstung zu weit fortsetzt, die Flüssigkeit ganz erstarrt. Das Salz schiesst in perlmutterglänzenden Schuppen an, die den Fischschuppen ganz ähnlich sind. Es ist in Wasser, Alkohol und Aether leichtlöslich. Dieses Salz wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	39,99	18	40,33
Wasserstoff	4,35	22	4,10
Sauerstoff	18,62	6	17,91
Schwefel	11,59	2	12,02
Barium	25,45	1	25,64,

$= \dot{B}a\ddot{S} + C^{18}H^{22}SO^{2}$. Es ist also ganz analog den benzidschwefelsauren Salzen, bei deren Bildung 2 Atome Wasserstoff des Benzins 1 Atom Sauerstoff aus der Schwefelsäure wegnehmen. Sie haben dabei noch ein anderes, mit diesem vollkommen isomerisches Salz beschrieben, welches ich noch weiter unten bei den Producten der trocknen Destillation unter dem Namen retinylschwefelsaurer Baryt beschreiben werde.

Cuminol mit Kalium. Wird Kalium mit Cuminol übergossen, so entsteht zwischen ihnen eine Einwirkung, und von dem Kalium wächst eine blumenkohlähnliche Masse aus. Geschieht die Einwirkung mit Unterstützung der Wärme, so entwickelt sich eine Menge von Wasserstoffgas. Ist das Kalium im Ueberschuss vorhanden, so wird das Oel ganz absorbirt und in eine gelatinöse Masse verwandelt. Diese Verbindung konnte nicht so in abgeschiedener Form dargestellt werden, dass sie zu einer Analyse brauchbar war. Beim Behandeln der Masse mit Wasser schied sich Kalihydrat ab, welches sich in dem Wasser

auflöste, und Cuminol, welches obenauf schwamm, aber die Lösung enthielt auch etwas cuminsaures Kali.

Es ist wahrscheinlich, dass das Cuminol, welches aus $C^{20}H^{24}O^{2}$ besteht, durch das Kalium auf die Weise zersetzt wird, dass sich 2 Atome Wasserstoff gasförmig daraus abscheiden, während 1 Atom Sauerstoff daraus von dem Kalium aufgenommen wird, so dass $\dot{K} + C^{20}H^{22}O$ entsteht, welches einem untercuminigsaurem Kali entsprechen würde. — Wenn Wasser hinzukommt, so bildet sich Kalihydrat und $C^{20}H^{24}O^{2}$, aus allem dem, was sich noch nicht auf Kosten der Luft in cuminsaures Kali verwandelt hatte.

Die Verfasser dieser Arbeit scheinen in Rücksicht auf das, was dabei stattfindet, nicht recht einig mit sich selbst gewesen zu sein. Zuerst führen sie an, dass die Vereinigung zwischen Kalium und Cuminol vorgehe, ohne dass sich dabei eine Gasentwickelung zeige *); aber weiter unten äussern sie sich auf folgende Weise: „In der Kälte scheint das Metall nicht zu wirken, inzwischen wird seine Oberfläche matt und man sieht in der Flüssigkeit sich kleine Luftblasen entwickeln; aber erwärmt man, auch gelinde, so wird die Einwirkung heftig, begleitet von einer reichlichen Wasserstoffgas-Entwickelung".

Nach dieser Verwirrung in den Angaben entwerfen sie die Zusammensetzung in Uebereinstimmung mit den Vermuthungen der Typen-Theorie, deren Richtigkeit zu bezweifeln man nicht

---

*) Dies ist im Original ebenfalls mit gesperrter Schrift angeführt.

Anstand nimmt, die aber, wie ich glaube, nicht angeführt zu werden verdienen.

Cuminol mit Chlor und mit Brom. Das Cuminol absorbirt Chlorgas und Brom unter Entwickelung von deren Wasserstoffsäuren. Nach Beendigung ihrer Einwirkung muss daraus der Ueberschuss von den Salzbildern durch Kohlensäuregas ausgetrieben werden, weil die Verbindung durch Luft, besonders wenn sie feucht ist, schnell zersetzt wird.

Die Chlorverbindung ist gelb, schwerer als Wasser, hat einen starken Geruch, der von dem des Cuminols verschieden ist, gibt bei der trocknen Destillation Salzsäure und ein eigenthümliches flüchtiges Oel, mit Zurücklassung von Kohle. Sie besteht aus $2 C^{20}H^{22}O^{3} + C^{20}H^{22}Cl^{3}$, und sie wird durch Kali in Chlorkalium und in cuminsaures Kali zersetzt. Dieselbe Art von Zersetzung bringt auch Wasser damit hervor, wiewohl langsam, so wie Schwefelsäure, die sie zugleich auflöst. Ammoniakgas veranlasst die Bildung von Salmiak und einigen anderen nicht wohl studirten Producten.

Die Bromverbindung ist in Betreff ihrer Zusammensetzung und Eigenschaften der vorhergehenden ähnlich. Wir kommen nun zu dem nicht sauerstoffhaltigen Theil des Oleum Cumini, welcher den Namen

Cymin erhalten hat. Zur Gewinnung desselben bedient man sich des Theils von Oleum Cumini, welcher bei der Destillation übergegangen ist, ehe der Siedepunkt constant $+ 220^{0}$ geworden ist. Er ist ein Gemenge von Cuminöl mit viel Cymin. Man schmilzt in einer tubulirten

Retorte mit Vorlage Kalihydrat, und richtet alles so ein, dass man einen Tropfen Oel nach dem anderen in das geschmolzene Hydrat einfallen lassen kann, wobei das Cuminol in Cuminsäure verwandelt wird und zurückbleibt, während das Cymin überdestillirt.

Es ist ein farbloses Oel von angenehmen Citronengeruch und starken Lichtbrechungsvermögen. Es siedet bei + 175° und destillirt unverändert über, ohne dass die Luft auf seine Zusammensetzung einwirkt. Sein specif. Gewicht in Gasform ist = 4,64, und in flüssiger Form = 0,861 bei + 14°. Es ist unlöslich in Wasser, aber es mengt sich leicht mit Alkohol, Aether und flüchtigen Oelen.

Mit Salpetersäure, die es im Kochen angreift, bringt es eine eigenthümliche Säure hervor, die während des Erkaltens der sauren Flüssigkeit sich in Gestalt eines Magma's abscheidet. Die Säure ist in Wasser, Alkohol und Aether löslich, und krystallisirt daraus nur schwierig. Durch Hitze wird sie theils zersetzt, theils in feinen Nadeln sublimirt, die nicht weiter untersucht worden sind. Das Cymin wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	89,0	20	98,5
Wasserstoff	10,6	28	10,5

Wenn diese 48 einfachen Volumen sich zu 4 condensirt haben, so erhält man durch Rechnung das specif. Gewicht in Gasform = 4,69, was mit dem gefundenen nahe übereinstimmt. Sie bemerken, dass diese Verhältnisse mit Dumas's Camphogen übereinstimmen.

Cymidschwefelsäure. Das Cymin löst sich

nicht in gewöhnlicher Schwefelsäure auf, aber Nordhäuser rauchende Schwefelsäure bildet damit eine rothbraune Lösung, die man gelinde erhitzt und dann mit Wasser verdünnt, wobei sie farblos wird. Durch Sättigung derselben mit kohlensaurem Baryt erhält man ein lösliches Salz von cymidschwefelsaurem Baryt, welches nach dem Verdunsten, ähnlich dem cumidschwefelsauren Baryt, in glänzenden Schuppen anschiesst. Es verträgt das Sieden, ist leichtlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, schmeckt bitter und hintennach süsslich ekelhaft. Im Allgemeinen scheinen alle Salze dieser Säure in Wasser löslich zu sein. Dieses Salz besteht aus $\dot{B}a\ddot{S} + C^{20}H^{20}SO^{2}$.

Sie geben ferner an, dass wenn man die Lösung des Cymins in rauchender Schwefelsäure kalt bereitet und sie nicht vor der Verdunstung mit Wasser erwärmt, man eine andere gepaarte Schwefelsäure erhält, deren Barytsalz viel besser löslich ist, als das vorhergehende, und welches bei der Verdunstung in Gestalt einer unregelmässigen Salzmasse zurückbleibt. Aus diesem Salz erhielten sie 27,17 Procent schwefelsaure Baryterde, und sie berechnen die Zusammensetzung desselben so, dass es ausser den Bestandtheilen des vorigen Salzes noch 1 Atom Cymin enthalten würde, was jedoch der Gegenstand einer neuen Untersuchung werden soll.

Metamorphosen der flüchtigen Oele von Fenchel, Anis, und Sternanis.

Cahours *) hat analoge Untersuchungen über die flüchtigen Oele von Fenchel, Anis und Sternanis, von denen schon im vorigen Jahresberichte, S. 348, die Rede war, angestellt.

*) Ann. de Ch. et de Phys. II, 274.

Das Stearopten aus Fenchel-, Anis- und Sternanisöl ist einerlei Körper. Durch Pressen und wiederholte Umkrystallisationen mit Alkohol von Eläopten gereinigt, schmilzt es bei $+18^0$, siedet bei $+222^0$, wobei es gelb wird, aber grösstentheils unverändert übergeht. In fester Gestalt hat die Luft keine verändernde Einwirkung darauf; erhält man es aber unter freiem Luftwechsel lange Zeit geschmolzen, so erstarrt es wieder, und zuletzt wird es nach längerer Zeit verharzt. Es wurde analysirt und so zusammengesetzt gefunden, wie Blanchet und Sell schon vor langer Zeit angegeben haben, nämlich $= C^{10}H^{12}O$, und Cahours meint, dass dies zufolge der Quantität von trocknem Salzsäuregas, welche davon absorbirt wird, verdoppelt werden müsste zu $C^{20}H^{24}O^2$, indem dabei eine Verbindung erhalten wird, welche 19,80 bis 19,86 Procent Salzsäure enthält, was dem verdoppelten Atomgewicht wohl entspricht. Das Anisstearopten ist also vollkommen isomerisch mit Cuminol.

Die Versuche zur Bestimmung seines specif. Gewichts in Gasform gaben unter sich recht wohl übereinstimmende Resultate, aber diese stimmten nicht mit der Berechnung nach der angenommenen Formel überein, und da sich diese Resultate nicht zur Controlirung der Formel eignen, so hat er sie nicht mitgetheilt. Dieses Geständniss, dass man die Resultate von Versuchen, welche unter sich übereinstimmen, desswegen nicht angibt, weil sie nicht zu der Theorie passen, ist wirklich naiv.

Mit wasserfreiem Brom gibt das Anisstearopten, unter Entwickelung von Wärme und Bildung von Bromwasserstoffsäure, eine feste Masse, wel-

che, durch Waschen mit Aether von überschüssigem Brom befreit und in siedendem Aether gelöst und daraus krystallisirt, geruchlose, grosse, glänzende, farblose Krystalle bilden, die zwischen den Zähnen knirschen, sich nicht in Wasser lösen, etwas löslich in Alkohol und noch löslicher in Aether sind. Ueber + 100° beginnt die Verbindung sich zu zersetzen, und wird unter Entwickelung von Bromwasserstoffsäure ganz zerstört. Sie wurde zusammengesetzt gefunden aus $C^{20}H^{18}Br^{6}O^{2}$, d. h. die 6 Atome Brom haben 6 Atome Wasserstoff ausgewechselt. Bei der Analyse wurde jedoch nur der Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff, aber nicht der an Brom bestimmt.

Mit Chlor verbindet sich das Anisstearopten unter Entwickelung von Salzsäure, aber ohne dass sich eine bestimmte Verbindung abscheiden lässt. Die Masse wird halbflüssig, zähe, und sie enthält um so mehr Chlor, je länger der Versuch fortgesetzt wird. Inzwischen glückte es ein Mal, die Operation gerade dann zu unterbrechen, als 6 Atome Wasserstoff durch 6 Atome Chlor substituirt waren. Die Verbindung war dann farblos und dick wie Syrup.

Anisstearopten mit Schwefelsäure. Löst man 1 Theil Anisstearopten in 4 Theilen concentrirter Schwefelsäure auf, so erhält man eine rothe Flüssigkeit, die, wenn man sie 24 Stunden stehen lässt und dann mit Wasser verdünnt, ein flüssiges Oel abscheidet; in der Flüssigkeit ist dann eine gepaarte Schwefelsäure enthalten, welche mit Baryterde und Kalkerde gummiähnliche Salze bildet.

Reibt man aber 1 Th. Anisstearopten mit $1\frac{1}{2}$ Th. Schwefelsäure zusammen, so verwandelt es sich in eine resinöse Masse, aus welcher die Säure durch Wasser grösstentheils, aber nicht vollständig, ausgekocht werden kann. Dass alkalihaltiges Wasser versucht worden sei, wird nicht angegeben. Zur Reinigung unterwarf sie Cahours der trocknen Destillation, bei welcher ein Theil in fester Gestalt überging, den er für unverändert hielt, aber der grösste Theil wurde zerstört unter Bildung eines flüchtigen Oels, welches schwerer als Wasser war und aromatisch roch.

Der überdestillirte feste Theil ist weiss und geruchlos, schmilzt über $+100^{\circ}$, ist schwerer als Wasser, wird bei der Destillation partiell zersetzt, lässt sich entzünden und verbrennt dann wie ein Harz mit aromatischem Geruch. Er ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol auch in der Wärme, löslicher in Aether, aus dem er in feinen Nadeln anschiesst. Er löst sich in Schwefelsäure mit rother Farbe auf, und wird daraus durch Wasser gefällt. Bei der Analyse wurde er als vollkommen isomerisch mit dem Anisstearopten gefunden, nämlich $= C^{20}H^{24}O^{2}$. Er nennt ihn *Anisoën*.

Er wird auch durch Einwirkung von concentrirter Phosphorsäure, so wie durch die wasserfreien Chloride des Zinns und Antimons hervorgebracht.

Anisstearopten mit verdünnter Salpetersäure. Wird es mit Salpetersäure von 1,2 specif. Gewicht gekocht, so bildet sich eine Portion von dem vorhergehenden Körper und ausserdem eine neue Säure, die aus der Salpetersäure anschiesst, und welche er *Anissäure* nennt. Sie wird von

Sie ist weiss mit einem geringen Stich ins Gelbe, kann theilweise unverändert sublimirt werden in Gestalt eines gelben Pulvers, aber sie wird grösstentheils dabei zerstört. Sie löst sich in siedendem Wasser und krystallisirt daraus in kleinen, glänzenden Nadeln. Sie löst sich auch in Alkohol, viel mehr in der Wärme als in der Kälte. Bei der freiwilligen Verdunstung krystallisirt sie daraus. Sie bildet mit Basen Salze, die in höherer Temperatur mit Feuer-Erscheinung zerstört werden. Die Salze mit Alkalien sind leichtlöslich, die mit den alkalischen Erden schwer löslich. Die krystallisirte Säure wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	48,88	16	48,93
Wasserstoff	3,08	12	3,05
Stickstoff	7,27	2	7,22
Sauerstoff	40,77	10	40,80.

In dem Silbersalze fand er 32,2 Procent Silberoxyd, wonach er die Zusammensetzung der Säure $= \dot{H} + C^{16}H^{10}N^{2}O^{9}$ berechnet; die Wasserfreie Säure ist demnach $= C^{16}H^{10}O^{4} + \dddot{\ddot{N}}$, oder eine Verbindung von Salpetersäure, mit 1 Atom Anissäure, aus der 2 Atome Wasserstoff und 1 Atom Sauerstoff in Gestalt von Wasser ausgetreten sind, was aber als Hydratwasser in der Verbindung zurückgeblieben ist.

Anisstearopten mit rother rauchender Salpetersäure verwandelt sich in eine gelbliche, harzähnliche Masse, die in den meisten Reagentien unlöslich ist. Sie schmilzt bei + 100°, und wird in einer höheren Temperatur vollständig zersetzt.

Beim Kochen mit kaustischem Kali wird sie unter Entwickelung von Ammoniak zerstört, und dabei löst sich ein schwarzer, huminsäureartiger Körper auf.

Cahours leitet aus mehreren damit angestellten Analysen dafür die Formel $C^{20}H^{20}N^{4}O^{10}$ ab. Aber alle diese Analysen haben ungefähr 2 Procent Kohlenstoff und ½ Procent Wasserstoff mehr gegeben, als die Formel annimmt. Er fand 52,26 Kohlenstoff, 4,63 Wasserstoff, 11,25 Stickstoff und 32,16 Sauerstoff. Die Formel setzt 50,35 Kohlenstoff und 4,19 Wasserstoff voraus. Er nennt sie *Nitranisid.*

Das *Fenchelöl* gibt bei einer fractionirten Destillation einen flüchtigeren und einen weniger flüchtigen Theil, welcher letztere + 225° Siedepunkt hat, so wie dieselbe Zusammensetzung wie das Anisstearopten und das Cuminol, $= C^{20}H^{24}O^{2}$. Mit Salpetersäure liefert er dieselben Producte, wie Anisstearopten, aber mit Brom eine flüssige und zähe Verbindung, ähnlich der von Chlor mit Anisstearopten.

Der flüchtigere Theil ist schwierig von dem vorhergehenden völlig zu reinigen. Er scheint jedoch, so weit sich aus der Analyse urtheilen lässt, sauerstofffrei und nach der Formel des Terpenthinöls, $C^{5}H^{8}$, zusammengesetzt zu sein. Aber er ist davon eine polymerische Modification $= C^{15}H^{24}$; denn er absorbirt Stickoxydgas, wodurch er trübe und verdickt wird, und wenn man dann das überflüssige Oel mit Alkohol auszieht, so lässt er eine feste, farblose, seideglänzende Masse in feinen Nadeln zurück, die über

$+ 100^o$ zerstört wird, in Wasser unlöslich ist, und sich wenig in Alkohol von 0,80 specif. Gewicht auflöst, aber etwas mehr in wasserfreiem Alkohol und noch mehr in Aether. Sie löst sich in einer concentrirten Lauge von Kalihydrat und wird daraus durch Säuren wieder gefällt. Sie wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden.	Atome	Berechnet.
Kohlenstoff	55,49	15	55,44
Wasserstoff	7,46	24	7,39
Stickstoff	17,19	4	17,44
Sauerstoff	19,86	4	19,73,


$= C^{15}H^{24} + 2\ddot{N}$.

Oleum Carvi. Schweitzer*) hat Voelkels Angabe (Jahresb. 1842, S. 346) bestätigt, dass nämlich das Kümmelöl aus mehreren ungleich flüchtigen Oelen besteht, aus einem sauerstoffhaltigen und einem sauerstofffreien, welches das am wenigsten flüchtige ist. Das erstere nennt er Carven, wir wollen es *Carvin* nennen, und das letztere könnte, in Uebereinstimmung mit den dem Oleum Cumini gegebenen Namen, *Carvol* genannt werden.

Wird Kümmelöl mit Wasser destillirt, so bleibt ein Harz zurück, welches rothgelb und spröde ist, bei $+ 100^o$ schmilzt, sich in Spiritus schwierig auflöst, aber leicht in wasserfreiem Alkohol und im Aether. Es ist unlöslich in Kalihydrat. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus 76,19 Kohlenstoff, 8,98 Wasserstoff und 14,83 Sauerstoff.

Versuche von der Art, wie sie Gerhardt und Cahours mit dem Oleum Cumini angestellt

*) Journ. für pract. Chemie, XXIV, 257.

haben, um aus dem Carvin das Carvol abzuscheiden, sind von Schweitzer nicht angewandt worden.

Das *Carvin* wird aus dem Kümmelöl erhalten, wenn man es mit Kalihydrat in fester Form zusammenreibt, wobei sich die Masse braun färbt, und dann destillirt. Das Carvol wird dabei zersetzt und das Carvin destillirt über. Bei einem gewissen Punkte fängt die Masse an sich aufzublähen; dann setzt man ein wenig Wasser zu und destillirt hierauf den Rest von Carvin ab. Dieses Carvin muss jedoch zwei oder drei Mal über trocknes Kalihydrat rectificirt werden; es ist rein, wenn dieses ungefärbt zurückbleibt. Man kann es auch erhalten, wenn man das Kümmelöl über pulverisirte verglaste Phosphorsäure abdestillirt, wobei es bis zu $\frac{1}{8}$ vom Gewicht des Oels erhalten wird, aber es muss immer über Kalihydrat rectificirt werden.

Das Carvin ist farblos, leichtflüssig, leichter als Wasser, hat einen schwachen, aber angenehmen Anisgeruch und einen aromatischen Geschmack. Sein Siedepunkt ist + 173°. Es löst sich nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol und in Aether, brennt mit klarer, leuchtender Flamme, und verharzt sich allmälig in der Luft. Es ist eben so zusammengesetzt, wie das Citronenöl, nämlich aus $C^{10}H^{16}$. Durch Schwefelsäure wird es mit Entwickelung von schwefliger Säure zerstört, und durch Salpetersäure verharzt.

Es absorbirt Salzsäuregas und es verbindet sich damit zu einem festen krystallisirten Körper, der aus Alkohol in strahligen Krystallen erhalten werden kann. Die Verbindung besitzt einen

schwachen Geruch und Geschmack, schmilzt bei + 50°,5, erkaltet aber dann bis + 41°,25, ehe sie wieder erstarrt. Bei der trocknen Destillation wird sie partiell zersetzt. Sie besteht aus $C^{10}H^{18}Cl$, gleichwie die entsprechenden Verbindungen von Pomeranzenöl, Citronenöl und Copaivaöl. Sie ist leichtlöslich in Wasser, welches sie allmälig in Salzsäure und in Carvin zersetzt. In Alkohol ist sie weniger leicht löslich, aber sie löst sich in Menge darin auf, wenn er siedendheiss ist.

Das Carvin absorbirt Chlorgas, dabei entwickelt sich Salzsäure, während eine butterartige, noch unvollständig untersuchte Masse entsteht.

Unterwirft man das Kümmelöl der trocknen Destillation mit Kalihydrat, so wird das Carvol davon zerstört, und es bilden sich zwei Harze und ein scharfes Oel, von denen sich das Oel und das eine von den Harzen mit dem Kali verbinden, das andere Harz wird abgeschieden und bleibt zurück, wenn das Kali in Wasser aufgelöst wird. Es ist dunkelbraun, schmilzt bei + 90°, löst sich leicht in Alkohol und in Aether, und besteht aus 81,39 Kohlenstoff, 9,23 Wasserstoff und 9,38 Sauerstoff.

Sättigt man die Lösung in Kali mit Schwefelsäure, und destillirt sie dann, so schlägt sich das Harz nieder, und das scharfe Oel geht mit den Wasserdämpfen über. Dieses Oel hat er *Carvacrol* (von Carvi, acris und Oleum) genannt.

Das elektronegative Harz ist schwarzbraun, hart, spröde und bei + 100° schmelzbar. Es wurde aus 78,96 Kohlenstoff, 8,56 Wasserstoff und 12,48 Sauerstoff zusammengesetzt gefunden.

Das *Carvacrol* wird, ausser auf die eben an-

geführte Weise, auch erhalten, wenn man Kümmelöl mit pulverisirter Phosphorsäure destillirt, welche das Carvol umsetzt, und dadurch die Abscheidung des Carvins erleichtert, weil das erstere viel weniger flüchtig ist, als das Carvol. Nachdem das Carvin abdestillirt ist, setzt man Wasser zu, mit dessen Dämpfen dann das Carvacrol übergeht.

Es ist farblos, dickflüssig wie Baumöl, hat einen eigenthümlichen, unangenehmen Geruch und einen beissenden, lange anhaltenden Geschmack. Es kocht bei + 232° und seine Dämpfe sind höchst reizend und beschwerlich. Es brennt mit leuchtender, rusender Flamme, ist schwerer als Wasser und etwas darin auflöslich. Es löst sich leicht in Alkohol, Aether und sehr leicht in Kalihydrat. Es absorbirt Ammoniakgas, aber es verliert dieses leicht wieder. Durch Salpetersäure wird es verharzt. Mit Kalihydrat erhitzt gibt es die eben erwähnten Harze. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	82,20	40	82,49
Wasserstoff	9,61	56	9,42
Sauerstoff	8,19	3	8,09,

$= C^{40}H^{56}O^{3}$.

Das Kümmelöl wird durch Kalium in der Wärme mit Entwickelung von Wasserstoffgas zersetzt, und man erhält zuletzt eine harte Masse. Wasser scheidet daraus Carvacrol ab. Aus der Lösung der Kaliverbindung scheiden Säuren noch mehr Carvacrol und das vorhin angeführte elektronogative Harz ab.

Persoz *) hat angezeigt, dass es ihm geglückt sei, durch Behandlung der flüchtigen Oele mit einem Gemenge von Schwefelsäure und zweifach chromsaurem Kali neue Producte, besonders Säuren hervorzubringen. Da diese Arbeit vermuthlich demnächst ausführlich bekannt gemacht werden wird, so verschiebe ich bis dahin den Bericht über die jetzt gar zu kurz angegebenen Resultate.

Eben so hat Laurent **) angegeben, dass er durch Metamorphosen des Oleum Dracunculi 4 neue Säuren hervorgebracht habe, in welche Stickstoff, Brom und Chlor eingehen. Ich werde wohl demnächst darüber berichten können, wenn die Arbeit in ihrem ganzen Umfange herausgegeben sein wird.

Metamorphosen des Bittermandelöls mit Schwefelammonium und mit Ammoniak.

Laurent ***) hat die speciellen Angaben über die Metamorphosen, welche das Bittermandelöl durch Schwefelammonium und durch Ammoniak erleidet, ausführlicher mitgetheilt; im vorigen Jahresberichte, S. 358, hatte ich nach einem Zeitungs-Artikel die Hauptresultate davon kurz angeführt.

Ich will hier die Angaben darüber specieller anführen, weil der Gegenstand von grosser theoretischer Wichtigkeit ist.

Bittermandelöl, in welchem der Sauerstoff gegen Schwefel ausgewechselt ist $=C^{14}H^{12}S^{2}$ (Laurent's Hydrüre de Sulfobenzoïle).

Man löst Bittermandelöl, gleichgültig ob es

*) L'Institut. Nr. 400. p. 266.

**) Daselbst, Nr. 389, p. 195.

***) Ann. de Ch. et de Phys. I, 291.

noch Blausäure enthält oder frei davon ist, in seinem 10 oder 12fachen Volum Alkohol auf, und setzt ein dem Oel gleiches Volum Schwefelammonium hinzu. Nach einigen Minuten trübt sich die Flüssigkeit und setzt ein weisses Pulver ab, welches wie Stärke aussieht. Wird die Lösung in Alkohol vorher aufgekocht, so geschieht die Fällung augenblicklich. Dieser Niederschlag wird auf ein Filtrum genommen und mit kochendem Alkohol gewaschen.

Getrocknet ist er weiss, pulverförmig. Unter dem Mikroscope zeigt er sich als runde Körner ohne Merkmahle von Krystallisation. Er hat keinen Geruch, aber befestigt sich etwas davon an den Fingern, so bekommen diese davon einen unangenehmen und anhaltenden Geruch nach Knoblauch. Er ist unlöslich in Wasser und in Alkohol. Er vereinigt sich mit wenig Aether und wird dadurch flüssig und durchsichtig, aber ein Ueberschuss von Aether löst sehr wenig davon auf. Alkohol scheidet den Aether ab, wodurch er seine frühere pulverförmige Beschaffenheit wieder erhält.

Er schmilzt zwischen $+90^0$ und $+95^0$, worauf er beim Erkalten zu einer durchsichtigen Masse erstarrt, und er kann kurz vor der Erstarrung in Fäden gezogen werden. Beim stärkeren Erhitzen wird er rothgelb und dann erstarrt er zu glänzenden Blättern von veränderter Zusammensetzung. Die Dämpfe davon riechen höchst unangenehm und sie verbreiten sich weit. Salpetersäure wirkt heftig darauf ein unter Bildung von Bittermandelöl, Benzoësäure und Schwefelsäure. Schwefelsäure löst ihn erst in gelinder Wärme auf mit

reicher carminrother Farbe auf, und Wasser fällt aus der Lösung weisse Flocken. Salzsäure bringt damit ein wenig Schwefelwasserstoff hervor. Kalihydrat in Alkohol zersetzt ihn langsam. Wasser fällt dann aus der Lösung ein röthliches Oel. Brom entwickelt Bromwasserstoffsäure und bildet eine ähnliche Verbindung.

Er wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	68,75	14	69,15
Wasserstoff	5,18	12	4,85
Schwefel	25,86	2	26,00

Aber ehe ich die Darstellung weiter fortsetze, ist es nöthig dem Radical des Bittermandelöls $= C^{14}H^{12}$ einen bestimmten Namen zu geben; denn Benzoylwasserstoff passt jetzt nicht mehr, da er, wie es nun deutlich geworden, kein den Wasserstoffsäuren analoger Körper, sondern ein selbstständiges Radical ist. Ich will *Pikramyl* = Pk vorschlagen (gebildet von den ersten Sylben der griechischen Namen für bitter und Mandel). Dann ist Bittermandelöl in wissenschaftlicher Hinsicht ein Pikramyloxyd, $\dot{Pk}$, und der nun beschriebene Körper ein diesem proportionales Schwefelpikramyl, $\acute{P}k$.

Schwefelpikramyl mit Stickstoffpikramyl (Laurent's Hydrüre de Sulfazobenzoïle), wird während der Verdunstung der Flüssigkeit, aus welcher sich die vorhergehende Verbindung abgesetzt hat, in kleiner Menge angeschossen erhalten.

Sicherer, aber langsamer erhält man es, wenn man 1 Volumtheil Bittermandelöl in 4 bis 5 Volumtheilen Aether auflöst und die Lösung mit

1 Th. Schwefelammonium vermischt. Nachdem das Gemenge 14 Tage oder besser einen Monat lang ungerührt gestanden hat, findet man darin eine Kruste von Krystallen, die durch Auflösung und Krystallisirung mit Aether gereinigt werden.

Aus 1 Theil Bittermandelöl und 2 Theilen Schwefelammonium ohne Aether erhält man es zuweilen nach einem oder zwei Monaten, aber oft bekommt man auch andere noch nicht untersuchte Producte.

Diese Verbindung erhält man am besten krystallisirt, wenn man die Aetherlösung in einem hohen und mit Glas bedeckten Gefässe mit flachem Boden einer langsamen freiwilligen Verdunstung überlässt. Sie wird dann in grossen, regelmässigen Krystallen erhalten, die man mit Leichtigkeit von fremden eingemengten Stoffen trennen kann. Die Krystalle sind farblos, durchscheinend und sehr ähnlich den Krystallen von Stilbite anamorphique, aber sie bilden zuweilen schiefe, rectanguläre Prismen mit abgestumpften Seitenkanten. Sie haben drei Durchgänge. Zuweilen erhält man sie in sechsseitigen Prismen. Sie ertheilen den Fingern denselben Geruch, wie die vorhergehende Verbindung. Sie schmelzen bei $+125^0$ und verhalten sich dann beim Erstarren wie die vorhergehende. In höherer Temperatur werden sie erst blau und dann roth, unter Entwickelung von Ammoniak, worauf sie in Nadeln erstarren. Bei der trocknen Destillation geben sie einen ölartigen Körper und dieselben krystallinischen Producte, wie die vorhergehende. Alkohol zersetzt sie beim Kochen damit langsam unter Entwickelung des Geruchs nach Schwefelwasserstoff (Schwe-

feläthyl?). Siedender Aether löst zwischen $\frac{1}{30}$ und $\frac{1}{20}$ seines Gewichts auf. Schwefelsäure und Salpetersäure verhalten sich dagegen, wie gegen die vorhergehende. Brom zersetzt sie mit Brausen, dabei bildet sich ein Oel, welches aus der Lösung in Aether Krystalle gibt, und Bromammonium. Kali entwickelt beim Kochen Ammoniak, Wasser fällt dann ein Oel, welches in der Luft krystallisirt, und die Flüssigkeit enthält Schwefelkalium. Sie bestehen aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	73,74	126	73,60
Wasserstoff	5,36	108	5,16
Stickstoff	3,20	4	2,74
Schwefel	18,00	12	18,50.

Die Analyse hat $\frac{1}{2}$ Procent Stickstoff mehr gegeben, als das Resultat der Rechnung aufnimmt. Dies ist ein grosser Beobachtungsfehler, der jedoch leicht bei so kleinen Quantitäten begangen wird, wenn man den Stickstoff durch Messung in Gasform bestimmt. Wird dies als ein Beobachtungsfehler angenommen, so besteht die Verbindung aus $Pk^3N^2 + 6\acute{P}k$,

$$3C^{14}H^{12}N^4 = 42C + 36H + 4N$$
$$6C^{15}H^{12}S^2 = 84C + 72H + 12S.$$
$$= 126C + 108H + 4N + 12S.$$

Das erstere von diesen Gliedern gibt Laurent mit $2(C^{21}H^{15}N^2 + H^5)$, was eine weniger wahrscheinliche Zusammensetzungsart voraussetzt.

Wäre der Stickstoffgehalt wirklich um $\frac{1}{3}$ grösser, so würde die Formel ganz einfach, nämlich $= Pk\,N + 2\acute{P}k$.

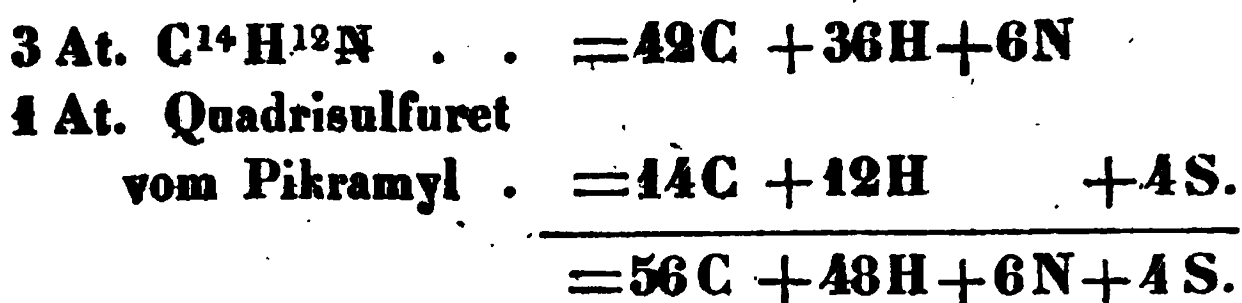
Eine solche Verbindung hat Laurent in der

That dargestellt, aber in einem andern Verhältnisse zwischen dem Nitruret und dem Sulfuret. Er hat sie *Sulfhydrate d'Azobenzoïle* genannt.

Man vermischt gleiche Volumen Bittermandelöl, Schwefelammonium und kaustisches Ammoniak, und stellt das Gemenge in einer verschlossenen Flasche längere Zeit, z. B. 6 Monate lang, bei Seite. Nach dieser Zeit ist das Oel erstarrt. Die erstarrte Masse lässt beim Behandeln mit Aether ein weisses Pulver zurück, welches in kochendem Aether löslich ist, und daraus in kleinen rhombischen Tafeln krystallisirt, deren spitze Winkel oft durch Flächen ersetzt sind. Beim Schmelzen verhält sich diese Verbindung wie die vorhergehende. Bei der trocknen Destillation verflüchtigt sie sich, und gibt Ammoniak und eine in Aether lösliche weisse Masse. Von kalter Schwefelsäure wird sie gelb und in der Wärme mit dunkelrother Farbe davon aufgelöst. Von Salpetersäure wird sie in der Wärme unter Entwickelung von Stickoxydgas und unter Abscheidung eines ähnlichen Körpers aufgelöst, welcher während des Erkaltens krystallisirt und in Ammoniak unlöslich ist. Sie wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	72,2	56	72,357
Wasserstoff	5,2	48	5,063
Stickstoff	8,7	6	8,977
Schwefel	12,0	4	13,603.
	98,1		

Dies gibt:



3 At. $C^{14}H^{12}N$ . .	$=42C + 36H + 6N$
1 At. Quadrisulfuret vom Pikramyl .	$=14C + 12H + 4S$.
	$=56C + 48H + 6N + 4S$.

Laurent gibt dafür die Formel $C^{14}H^{10}N^2 + H^2S$. Aber da diese nicht mit der Berechnung übereinstimmt, so fügt er hinzu, dass diese Formel durch eine bessere Analyse bestätigt werden müsse. Die angeführte Analyse stimmt jedoch sehr gut mit der von mir angeführten Berechnung überein; denn der Verlust ist sicher Schwefel, welcher sich in diesen organischen Verbindungen selten völlig durch Königswasser zu Schwefelsäure oxydiren lässt.

Die hier beschriebene Verbindung scheint also $3 PkN + PkS^4$ zu sein.

Stickstoffpikramyl. Destillirt man von blausäurehaltigem Bittermandelöl $\frac{2}{3}$ ab, vermischt diese mit ihrem gleichen Volum Ammoniak, setzt dem Gemenge in einem Glaskolben Alkohol zu, kocht und fügt Salzsäure hinzu (von diesen sind keine Proportionen angegeben worden, von denen jedoch der Erfolg sehr abhängig sein muss), so erhält man einen krystallinischen Niederschlag, den man abfiltrirt. Die abfiltrirte Flüssigkeit wird verdunstet, wobei sie ein dickes Oel absetzt, dessen Natur weiter unten angeführt werden soll. Dieses Oel wird mit Ammoniak vermischt, wodurch es nach wenigen Minuten erstarrt. Die erstarrte Masse wird abgeschieden, mit einem kalten Gemenge von Alkohol und Aether gewaschen, in kochendem Alkohol aufgelöst und daraus 2 bis 3 Mal krystallisiren gelassen. Diesen Körper nennt

Laurent *Hydrüre d'Azobenzoïlène*. Er ist, wie wir sehen werden, das Stickstoffpikramyl, welches in der zuerst angeführten Verbindung mit Schwefelpikramyl das erste Glied $= Pk^3N^2$ ausmacht.

Es krystallisirt in linienlangen, platten, sechsseitigen Nadeln, ist farblos und geruchlos, ziemlich leichtlöslich in kochendem Alkohol, aus dem es beim Erkalten anschiesst. Nach dem Schmelzen krystallisirt es in Strahlen, die von einem gemeinschaftlichen Mittelpunkte ausgehen. Bei der Destillation geht es unverändert über. Von Salzsäure wird es augenblicklich zersetzt, wobei sich dasselbe dicke Oel, aus dem es bereitet worden ist, abscheidet, welches, wenn man es mit Ammoniak übergiesst, wieder erstarrt. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	84,8	42	84,73
Wasserstoff	6,4	36	5,93
Stickstoff	9,7	4	9,34.

$= 3C^{14}H^{12} + 2N$, oder $Pk^3 + N^2$. Laurent gibt dafür die Formel $C^{14}H^{10}N^2 + 2H$, welche jedoch weit von der Analyse abweicht. Es entsteht aus $3Pk$ und $2NH^3$, woraus 12 Atome Wasserstoff und 6 Atome Sauerstoff in Gestalt von Wasser abgeschieden werden, unter Zurücklassung von $3Pk + 2N$.

Lässt man das Gemenge von gleichen Volumen rectificirten Bittermandelöls und Ammoniak, anstatt es, wie vorhin angeführt wurde, mit Alkohol und Salzsäure zu behandeln, 14 Tage lang stehen, so wird es fest, was noch schneller, z. B. in der Hälfte der Zeit geschieht, wenn man es in ein weites Gefäss giesst, worin die beiden

Flüssigkeiten sowohl unter sich, als auch mit der Luft eine grosse Berührungsfläche haben. Die feste Materie wird mit kaltem Aether behandelt, welcher verschiedene Verbindungen auszieht mit Zurücklassung eines weissen Pulvers. Dieses wird mit Aether gekocht, in dem es sich grösstentheils auflöst; die Lösung setzt beim Erkalten und nachher bei der freiwilligen Verdunstung kleine glänzende Krystalle ab, welche $Pk^5N^2 + 3PkN$ sind (Azobenzoïdine).

Dieses Stickstoffpikramyl ist farblos, geruchlos, durchsichtig, und bildet Krystalle, welche schiefe rechtwinklige Prismen sind. Es kann geschmolzen werden, und es erstarrt dann wie ein Gummi. Schwefelsäure löst es mit gelber Farbe auf, und durch Ammoniak fällt es aus der Lösung wieder weiss nieder. Kochende Salzsäure zersetzt es, so wie auch Salpetersäure, wobei eine krystallisirende Säure (Benzoësalpetersäure?) gebildet wird.

Es besteht aus:

	Gefunden.		Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	83,4	83,0	84	82,793
Wasserstoff	5,6	5,6	72	5,793
Stickstoff	11,5	11,4	10	11,414

1 Atom $Pk^5N^2 = 42C + 36H + 4N$
3 Atome $PkN = 42C + 36H + 6N$

$= 84C + 72H + 10N.$

Laurent gibt dafür die Formel $(C^{14}H^{10}N^2 + N) + (C^{14}H^{10}N^2 + H^2)$.

Dieselbe Verbindung wird auch aus blausäurefreiem Bittermandelöl erhalten, aber dann in einer anderen isomerischen Modification. Sie kry-

stallisirt in rhomboidalen oder irregulären sechsseitigen Tafeln, ist unlöslich in Alkohol und wenig löslich in kochendem Aether, schmilzt und erstarrt durchsichtig und weich, zeigt aber unter dem Mikroscope krystallinische Textur.

Wird die Verbindung Pk^3N^2 mit Salzsäure behandelt, so scheidet sich ein dickes Oel ab, welches nach vollständigem Auswaschen der Säure mit Wasser fest wird. Es ist dann farblos, durchsichtig, geruchlos, und unverändert destillirbar. Ammoniak verwandelt es wieder in Pk^3N^2.

Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	74,03	14	74,093
Wasserstoff	5,73	12	5,474
Sauerstoff	20,24	3	20,433,

= Pk. Durch ein Versehen hat es Laurent als isomerisch mit Bittermandelöl betrachtet, aber es enthält ein Atom Sauerstoff mehr. Der Wasserstoffgehalt ist bei dem Versuche zu hoch ausgefallen, aber doch zu klein für ein Aequivalent Wasserstoff mehr. Ist die Formel richtig, so muss das Oel mit Ammoniak PkN geben, denn der Sauerstoff in Pk reicht gerade hin, um Wasser mit 1 Atom NH^3 zu bilden. Vielleicht ist dies nicht so genau untersucht worden.

Ich muss hier bemerken, dass mehrere von diesen Körpern schon im Jahresberichte 1839, S. 351 angeführt worden sind. Aber einige der dort beschriebenen sind, wiewohl eben so zusammengesetzt, doch nicht in Rücksicht auf ihre Form und Eigenschaften völlig gleich mit den vorhergehenden. Die von Laurent früher un-

ter den Namen: Hydrobenzamid, Benzhydramid und Benzoinamid beschriebenen Körper sind alle $Pk^{3}N^{2}$. Das Hydrobenzamid ist jedoch viel leichter in Aether löslich, als die hier beschriebene Verbindung, es krystallisirt in Octaëdern und verhält sich gegen Salzsäure und beim Schmelzen verschieden. Das Benzhydramid wird dagegen nicht von Salzsäure angegriffen. Das Benzoinamid ist fast völlig unlöslich in Alkohol.

Es kann bei diesen Verbindungen so viel von der Beschaffenheit des Radicals, welches sich bildet, abhängen. Die hier beschriebenen Verbindungen enthalten wahrscheinlich das Pikramyl in ein und derselben isomerischen Form, einige von den dort beschriebenen in einer anderen. Wir kennen nämlich das Pk in zwei ungleichen isomerischen Modificationen, nämlich im Bittermandelöl und im Benzoïn. Wahrscheinlich können die meisten Verbindungen des Pikramyls in beiden Modificationen erhalten werden. Eine dritte Art von gleich zusammengesetzten Körpern kann ein Amid sein von $C^{21}H^{14}$, und dann $= C^{21}H^{14} + NH^{2}$, eine vierte kann $C^{21}H^{18} + N$ sein, die aber alle dieselbe procentische Zusammensetzung wie $Pk^{3}N^{2}$ haben. Die Ursache dieser Ungleichheit in der Krystallform und den chemischen Eigenschaften kann also mannigfaltig sein. Es ist von grosser theoretischer Wichtigkeit, diesen Gegenstand weiter zu bearbeiten; geschieht aber dies nicht mit äusserst genauen Analysen und mit einer deutlichen Auffassung des Gegenstandes, so entsteht ein Chaos von Sonderbarkeiten, die mehr zurückstossen als einladen, und wenn dazu die

Analysen unzuverlässig sind, so ist dies fast noch schlimmer, als wenn die Arbeit gar nicht ausgeführt worden wäre.

Rochleder *) hat einige Producte von derselben Art unvollständig beschrieben, welche er bei der Behandlung von altem Pfirsichblüthöl mit Schwefelammonium erhielt.

Cinnamin.

Gerhardt und Cahours **) haben die krystallisirte Zimmetsäure mit ihrem einfachen Gewicht Baryterde der trocknen Destillation unterworfen, um die Reihe der Metamorphosen des Zimmetöls zu vollenden. Sie fanden dabei, dass die Zimmetsäure demselben Gesetz folgt, wie die Benzoësäure. Die wasserhaltige Zimmetsäure besteht aus $\dot{H} + C^{18}H^{14}O^{3}$. Der Sauerstoff des Hydratwassers und der Säure verbinden sich mit Kohlenstoff zu Kohlensäure, welche mit der Baryterde verbunden zurückbleibt, während ein flüchtiges Oel $= C^{16}H^{16}$ in die Vorlage übergeht. Es hat dieselbe procentische Zusammensetzung wie Benzin, aber sein Atomgewicht ist grösser wie das von letzterem. Es riecht sehr ähnlich dem Benzin, verändert sich nicht in der Luft, kocht bei $+140^{\circ}$, hat in Gasform nach Versuchen ein specifisches Gewicht $= 3{,}55$. Berechnet man dieses nach der Formel $C^{16}H^{16}$ mit der Annahme, dass sich die 32 Volumen zu 4 condensirt haben, so erhält man 3,57, was die Atomenzahl in der Verbindung darlegt; denn die 24 einfachen Atome des Benzins haben sich auf gleiche Weise zu 4 Volumen condensirt. Es verändert sich nicht durch Kali-

*) Ann. der Ch. u. Pharm. XXXVIII, 346.

**) Ann. de Ch. et de Phys. I, p. 96.

hydrat, löst sich in rauchender Schwefelsäure und gibt damit eine Cinnamidschwefelsäure. Es verbindet sich mit Chlor und mit Brom; das letztere gibt damit eine krystallisirende Verbindung, die unlöslich ist in Wasser, aber auflöslich in Alkohol und in Aether. Salpetersäure bringt damit eine krystallisirte Säure hervor, welche Benzoësäure zu sein scheint.

Campher. Metamorphosen desselben.

Delalande*) hat das flüchtige Oel, $=C^{20}H^{28}$, genauer studirt, in welches der Campher durch Destillation mit wasserfreier Phosphorsäure verwandelt wird, (Dumas's Camphogen, Jahresb. 1839, S. 340). Sein specif. Gewicht ist $=0{,}860$ bei $+13^{0}$, sein Siedepunkt $+175^{0}$ und sein specif. Gewicht in Gasform $=4{,}78$. Wird dieses nach seiner Zusammensetzung $=C^{20}H^{28}$ berechnet unter der Voraussetzung, dass sich diese 48 Atome zu 4 condensirt haben, so erhält man 4,697, woraus sich also sowohl die Zusammensetzung als auch das Atomgewicht bestätigen. Eine erneuerte Analyse bestätigte die schon früher bekannte Zusammensetzung $=90{,}3$ Kohlenstoff und 9,7 Wasserstoff.

Ich führte S. 313 an, dass Gerhardt und Cahours eine besondere Aehnlichkeit zwischen dem Cymin aus Oleum Cumini und diesem Oel bemerkt haben. Zusammensetzung, Siedepunkt, specif. Gewicht in flüssiger Gestalt und in Gasform sind nämlich dieselben, und dazu kommt noch, dass das Oel aus Campher mit rauchender Schwefelsäure eine gepaarte Schwefelsäure liefert, welche dieselbe Zusammensetzung hat, wie die

*) Ann. de Ch. et de Phys. I, 368.

Cymidsäure, und deren Salze dieselbe Löslichkeit und Krystallform haben, wie die der Cymidschwefelsäure. Es bleibt also kein Zweifel übrig, dass das Oel aus Campher und das Cymin einerlei Körper sind, wiewohl das letztere von der Natur gebildet und das erstere ein Kunstproduct ist. Der auf eine falsche theoretische Ansicht gegründete Name Camphogen muss also gegen Cymin vertauscht werden.

Delalande analysirte die Salze der gepaarten Schwefelsäure mit Bleioxyd und mit Baryterde. Das erstere ist wasserfrei und das letztere enthält 4 Atome Krystallwasser. Das Barytsalz schmeckt anfangs bitter und hintenach süsslich wie Lakritz.

Die Cymidschwefelsäure selbst kann aus dem Bleisalze durch Schwefelwasserstoff abgeschieden werden. Beim Verdunsten im luftleeren Raume erhält man sie in kleinen Krystallen, die aber in der Luft zerfliessen.

Delalande *) hat ferner die Metamorphose des Camphers untersucht, wenn man ihn zwischen + 300° und + 400° in Dampfform über Kalikalk leitet.

Das Kali-Gemenge wird als grobes Pulver in die Mitte eines kupfernen, an beiden Enden luftdicht verschliessbaren Rohrs gelegt. Den Campher bringt man in das eine Ende, welches dann verschlossen wird, und sublimirt ihn von da durch den erhitzten mittelsten Theil des Rohrs, welcher das Kaligemenge enthält. Der unabsorbirte Theil der Dämpfe condensirt sich in dem anderen

*) Ann. de Ch. et de Phys. I, 120.

Ende, welches während der Operation kalt erhalten wird. Darauf wird das andere Ende abgekühlt, der Campher in dasselbe zurückgetrieben, und dieses Vor- und Rückwärtstreiben so lange wiederholt, bis er ganz absorbirt worden ist. Dabei entwickelt sich kein Gas. Der Campher besteht aus $C^{20}H^{32}O^{2}$, und er vereinigt sich mit dem Kalihydrat auf die Weise, dass er dessen Wasser aufnimmt und damit eine Säure bildet, deren Radical 1 Aequivalent Wasserstoff mehr als der Campher enthält, verbunden mit 3 Atomen Sauerstoff $= C^{20}H^{34}O^{3}$. Delalande hat sie *Campholsäure* genannt.

Nach beendigter Operation wird das Kaligemenge mit Wasser ausgekocht, die Lösung nach dem Erkalten filtrirt, die Säure daraus durch Uebersättigung mit Salzsäure ausgefällt, und durch Sublimation gereinigt. Sie ist farblos, krystallisirt, schmilzt bei $+ 80°$, siedet bei $+ 250°$ und sublimirt sich unverändert. Ihr specif. Gewicht in Gasform ist nach Versuchen $= 6,058$. Sie ist unlöslich in Wasser, leichtlöslich in Alkohol und Aether, aus denen sie durch Abkühlung oder Verdunstung krystallisirt. Sie reagirt in Folge ihrer Unlöslichkeit schwach sauer auf Lackmuspapier. Sie besteht aus:

	Krystallisirte Säure.			Silbersalz.		
	Gefund.	At.	Berechn.	Gefund.	At.	Berechn.
Kohlenstoff	70,83	20	71,02	43,6	40	43,78
Wasserstoff	10,63	36	10,40	6,2	34	6,00
Sauerstoff	18,54	4	18,58	11,6	4	11,54
			Silber	38,6	1	38,68.

Daraus folgt für die krystallisirte Säure die Formel $\dot{H} + C^{20}H^{34}O^{3}$, in welcher bei der Bil-

dung von Salzen das H gegen R ausgewechselt wird. Wenn sich die Bestandtheile der krystallisirten Säure bei ihrer Vereinigung auf 4 Volumen condensiren, so erhält man durch Rechnung für sie ein specif. Gewicht in Gasform von 5,938, was nahe mit dem des Versuchs übereinstimmt.

Delalande hat nur die Salze dieser Säure mit Kalkerde und mit Silberoxyd beschrieben. Das *Kalkerdesalz* fällt in Gestalt eines weissen krystallinischen Pulvers, wenn die Flüssigkeiten siedend heiss vermischt werden. Das *Silbersalz* bildet einen weissen käseähnlichen Niederschlag.

Wird die Campholsäure mit wasserfreier Phosphorsäure vermischt und der Destillation unterworfen, so zersetzt sie sich auf die Weise, dass 4 Atome Wasserstoff und 2 Atome Sauerstoff 2 Atome Wasser, und 2 Atome Kohlenstoff und 2 Atome Sauerstoff 2 Atome Kohlenoxyd bilden, so dass $C^{18}H^{32}$ übrig bleibt, was 87,4 Kohlenstoff und 12,6 Wasserstoff enthält, und worüber nur angegeben wird, dass es ein flüchtiges Oel ist, welches bei $+135^{0}$ siedet. Sein specif. Gewicht in Gasform wurde $=4,353$ gefunden, nach der vorhin angeführten Berechnungsart erhält man dafür 4,344, wodurch also die Richtigkeit der Atomenanzahl in der Formel dargelegt wird.

Durch Destillation von campholsaurem Kalk erhält man ein flüchtiges Oel, welches er Campholon genannt hat. Es ist $=C^{19}H^{34}O$ und besteht aus 82,3 Kohlenstoff, 12,0 Wasserstoff und 5,7 Sauerstoff. Es ist nicht weiter beschrieben worden.

Fermentolea. Fermentoleum aus Eichenlaub.

Bley *) hat die Blätter von Quercus Robur mit Wasser übergossen und der freiwilligen Gährung überlassen, welche nach einigen Tagen eintrat. Sobald die Gährung sehr lebhaft geworden war, wurde die Masse destillirt. Das übergegangene Wasser wurde mit Aether versetzt und damit umgeschüttelt, aber der Aether wollte sich nicht wieder abscheiden. Es wurde Kochsalz hinzugesetzt, aber der Aether schied sich doch nicht ab, weshalb er davon abdestillirt wurde. Darauf wurde neuer Aether damit vermischt und wieder davon abdestillirt. Bei der freiwilligen Verdunstung liess der Aether 5 Drachmen eines hellgrünen, flüchtigen Oels zurück, welches einen angenehmen, erfrischenden Geruch besass, ähnlich dem auf gleiche Weise aus Weinlaub hervorgebrachten Oel. Es hatte einen süsslichen, brennenden Geschmack, röthete Lackmuspapier, war sehr flüchtig, hatte ein specif. Gewicht = 0,795 (war es wohl richtig von Alkohol und Aether befreit worden?), entzündete sich leicht und brannte mit leuchtender wenig rusender Flamme, die im Anfange bläulich, aber hernach weiss wurde. Es löste sich etwas in Wasser, aber in Alkohol und Aether nach allen Verhältnissen. Mit Kalihydrat, Ammoniak oder Kalkwasser geschüttelt gab es ein milchiges Gemenge, aus dem sich das Oel nachher wieder auf der Oberfläche ansammelte. Jod löste sich darin leicht auf. Schwefelsäure erhitzte sich damit und erhielt dadurch eine rothbraune Farbe. Es löste Harze auf.

---

*) Archiv der Pharmac. XXVI, 48.

Rossignon *) hat ein anderes durch Gährung hervorgebrachtes flüchtiges Oel beschrieben. Man rührt den ausgepressten Rückstand, welchen man bei der Bereitung des sogenannten Sirop d'orgeat erhält, mit ein wenig Wasser zu einem Brei an und überlässt diesen der Gährung, welche bald anfängt, begleitet von dem Geruch nach Essigsäure. Dann wird die Masse destillirt aus einer Retorte mit Vorlage, in welcher Kalihydrat enthalten ist, um die mitfolgende Essigsäure aufzunehmen. Das sich darauf absetzende Oel wird gesammelt, mit Chlorwasser geschüttelt, im Fall es etwas Bittermandelöl enthalten sollte, und über Kalilauge rectificirt. Es entsteht auch aus gewöhnlicher Mandelmasse durch Gährung, wenn man sie mit ein wenig Caseïn vermischt. Er hat diesem Oel den in jeder Beziehung unpassenden Namen *Cyanoïle* gegeben. Es ist farblos, ölartig, riecht stark und durchdringend, schmeckt widrig und stechend, ist vollkommen neutral, brennt mit einer an den Rändern purpurfarbenen Flamme und lässt dabei ein wenig unverbrannte Kohle zurück. Es verdunstet in der Luft, ohne sich im Uebrigen dadurch zu verändern. Eine Lösung von Kalihydrat in Alkohol nimmt das Oel nicht auf, sondern es schwimmt unverändert darauf. Chlor, Jod und Brom wirken nicht darauf. Es absorbirt Salzsäuregas und wird dadurch grünlich. Schwefelsäure schwärzt es unter Entwickelung von schwefliger Säure. Salpetersäure mischt sich damit nach allen Verhältnissen, ohne dass es da-

Fermentoleum aus Mandeln.

*) L'Institut. Nr. 304, p. 309.

durch verändert wird. Die Zusammensetzung gibt er folgendermaassen an:

Kohlenstoff	69,42
Wasserstoff	10,54
Stickstoff	13,02
Sauerstoff	7,02.

Sowohl dieses analytische Resultat als auch die sich einander widersprechenden Angaben über seine Eigenschaften bedürfen der Bestätigung.

Harze. Elementar-Analysen von Harzen. Euphorbium.

H. Rose *) hat einige Analysen von Harzen mitgetheilt. Er hat seine älteren Angaben (Jahresb. 1841, S. 395) über die Eigenschaft des Elemiharzes, bei der langsamen Verdunstung seiner spirituösen Auflösung Wasser zu binden und die Krystallisationsfähigkeit zu verlieren, durch neue Versuche bestätigt.

Er hat seine Analyse des krystallisirten Harzes aus Euphorbium wiederholt und dieses zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden.		Atome.		Berechnet.
Kohlenstoff	81,32	81,33	14	56	81,08
Wasserstoff	11,06	11,19	24	72	11,34
Sauerstoff	7,62	7,48	1	4	7,58

Das in Alkohol schwerlösliche Harz fand er nach ungleicher Behandlung ungleich zusammengesetzt:

Kohlenstoff	79,67	79,11	78,40
Wasserstoff	10,96	10,54	10,63
Sauerstoff	9,37	10,35	10,97

was wohl entweder die Einmengung von kleinen, aber ungleichen Quantitäten fremder Stoffe, oder

*) Poggend. Ann. LIII, 365.

eine während der Behandlung fortschreitende Verwandlung ausweist.

Durch neue Analysen eines sehr reinen krystallisirten Copaivaharzes bekam er eine von seinen früheren Angaben etwas abweichende Zusammensetzung dafür. Vier Analysen geben nun übereinstimmende Resultate. Krystallisirtes Harz aus Copaivabalsam.

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	80,44	45	80,43
Wasserstoff	10,21	70	10,21
Sauerstoff	9,35	4	9,36.

Er hat ferner die krystallisirte Silvinsäure analysirt und ihre Zusammensetzung mit der für sie schon lange angenommenen Formel = $C^{40}H^{60}O^{4}$ übereinstimmend gefunden. Inzwischen fand er bei 5 Analysen von anderen Proben ebenfalls krystallisirter Silvinsäure den Kohlenstoffgehalt variirend und vermindert von 79,81 bis zu 77 Procent, und nach der Verminderung des Kohlenstoffgehalts den Sauerstoffgehalt vermehrt von 10,42 bis 13,58 Procent. Dies scheint eine während der Behandlung fortschreitende Veränderung auszuweisen. Er entdeckte dann, dass die Silvinsäure, wenn sie in Alkohol aufgelöst lange Zeit, z. B. mehrere Wochen lang gestanden hat, nicht mehr krystallisirt und eine andere Zusammensetzung hat. Ein solches nicht mehr krystallisirendes Harz fand er zusammengesetzt aus: Silvinsäure.

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	74,41	40	74,22
Wasserstoff	8,77	58	8,79
Sauerstoff	16,82	7	16,99

Es ist zu bedauern, dass nicht das Verhalten der so veränderten Silvinsäure zu Basen unter-

sucht und das Harz in der Verbindung mit Basen analysirt wurde. Dies nähert sich Hess's Acide oxisilvique (Jahresb. 1840, S. 493). Es ist klar, dass diese nur mit dem Harze angestellten Analysen zu keinem entscheidenden Resultat führen, wenn nicht auch das Harz in Verbindung mit einer Basis analysirt wird.

Guajac und dessen Säure.

Pelletier *) hat einige Nachrichten über einen Bestandtheil des Guajac's mitgetheilt, welchen er Guajacin nennt. Er ist das blauwerdende Harz, Unverdorben's Betaharz des Guajac's. Diese Angaben enthalten jedoch nichts, was nicht früher schon Unverdorben angegeben hätte.

Thierry **) hat aus dem Guajacharze eine eigenthümliche Säure ausgezogen, welche er Guajacsäure nennt. Das Harz wird in Alkohol gelöst, die Lösung bis auf ⅓ abdestillirt, und die rückständige Flüssigkeit von dem abgesetzten Harz abgegossen. Diese Flüssigkeit ist sauer; sie wird mit Barytwasser gesättigt, durch Verdunstung concentrirt, filtrirt, der Baryt genau durch Schwefelsäure ausgefällt, filtrirt und bis zur Syrup-Consistenz verdunstet. Es findet sich kein Grund angegeben, warum die Sättigung mit Barytwasser und hernach die Abscheidung des Baryts durch Schwefelsäure geschehen soll, wodurch die Operation nur verwickelt wird. Aus dem Syrup wird die Säure mit Aether ausgezogen, welche sie dann bei der Verdunstung in warzenartigen Krystallen liefert, die durch Sublimation in sehr gelinder Wärme gereinigt werden, wodurch man

*) Journ. de Pharmac. XXVII, 336.
**) Daselbst, p. 381.

sie in schönen Krystallnadeln erhält. Sie gleicht im Ansehen der Benzoësäure und Zimmetsäure, aber sie unterscheidet sich davon durch ihre Leichtlöslichkeit in Wasser. Sie ist auch leicht in Alkohol und Aether löslich. Mehr ist darüber nicht angegeben worden.

Eigenthümliches Harz aus dem Copaivabalsam.

Fehling *) hat ein krystallisirtes elektronegatives Harz aus dem Copaivabalsam untersucht. Jobst in Stuttgard hatte eine grössere Parthie von einem trüben Balsam erhalten, der sich in der Ruhe klärte unter Absetzung eines krystallinischen Niederschlags, welchen er Fehling zur Untersuchung mittheilte. Der Niederschlag wurde zwischen Löschpapier gut ausgepresst und in Alkohol aufgelöst, bei dessen freiwilliger Verdunstung das Harz anschoss in regelmässigen rhombischen Prismen mit abgestumpften Ecken. Diese Krystalle sind unlöslich in Wasser, aber in Aether leichter löslich als in Alkohol. Die Lösung in Alkohol röthet schwach das Lakmuspapier. Sie lösen sich in Alkalien und geben mit Metalloxyden Verbindungen, die niederfallen.

Dieses Harz und seine Salze mit Silberoxyd und mit Bleioxyd wurden analysirt.

	Krystallisirtes Harz.			Bleioxydsalz			Silberoxydsalz.		
	Gefund.	At.	Berechn.	Gefund.	At.	Berechn.	Gefund.	At.	Berechn.
Kohlenstoff	76,274	40	76,30	57,601	40	57,808	54,467	40	57,190
Wasserstoff	8,805	56	8,72	6,483	54	6,370	6,246	54	6,302
Sauerstoff	14,921	6	14,98	10,166	5	9,456	9,258	5	9,355
			$\dot{R}$	26,373	1	26,366	26,849	1	27,153.

Das krystallisirte Harz ist also $\dot{H} + C^{40} H^{54} O^{5}$,

*) Ann. der Ch. u. Pharm. XL, 110.

und bei seiner Sättigung mit Basen wird das $\dot{H}$ durch $\dot{R}$ ersetzt.

Wird dieses Harz in einem Gemenge von Alkohol und Aether aufgelöst und diese Lösung in einem flachen Gefässe rasch und unter stetem Umrühren verdunstet, so bleibt ein pulverförmiges Harz ohne alle Merkmale von Krystallisation zurück, welches bei drei nahe übereinstimmenden Analysen zusammengesetzt gefunden wurde aus:

	Gefunden.		Atome.		Berechnet.
Kohlenstoff	72,496	72,345	20	40	72,25
Wasserstoff	9,103	9,022	30	60	8,85
Sauerstoff	18,401	18,633	4	8	18,90

Die erste Atomberechnung ist von Fehling gemacht worden, welcher daraus die Formel $C^{20}H^{28}O^{3} + \dot{H}$ ableitet. Die letztere habe ich hinzugefügt, weil sie $3\dot{H} + C^{40}H^{54}O^{5}$ gibt. Die Frage, welche Formel die richtige ist, hätte leicht durch einen Versuch über das Verhalten des Harzes zu Basen beantwortet werden können.

Dieses Harz wird durch concentrirte Salpetersäure zersetzt und in eine in Wasser lösliche, zerfliessliche Säure, welche keinen Stickstoff enthält, und in ein electronegatives Harz verwandelt. Das Bleisalz der Säure wurde analysirt und zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden.		Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	24,079	23,533	15	24,153
Wasserstoff	2,615	2,450	18	2,366
Sauerstoff	14,468	15,615	7	14,727
Bleioxyd	58,938	58,402	2	58,754,

$= 2\dot{P}b + C^{15}H^{18}O^{7}$.

Das durch die Salpetersäure hervorgebrachte

Harz verbindet sich mit Basen. Für die Verbindung desselben mit Bleioxyd hat er die Formel $C^{30}H^{36}O^{13} + 3\dot{P}b$ mitgetheilt, welche schwerlich richtig sein kann. Die Analyse, von der die Zahlen nicht angegeben worden sind, hatte 1 Procent Sauerstoff *) mehr gegeben, als die Formel aufnimmt. Wurde das Harz mit der Salpetersäure bis zur Trockne behandelt, so blieb eine schwarze, huminsäureähnliche, im Alkali lösliche Masse zurück, welche nach der Formel $C^6H^6O^2$ zusammengesetzt zu sein schien.

Tolubalsam.

Deville **) hat eine Untersuchung des Tolubalsams angestellt, durch welche Fremy's Angabe (Jahresb. 1841, S. 396) bestätigt wird, nämlich dass er aus einer kleinen Quantität eines flüchtigen Oels, aus Benzoësäure, und aus Cinnamein besteht.

Das flüchtige Oel wird daraus durch Destillation mit Wasser erhalten. Man muss dazu sehr wenig Wasser nehmen, 3 Theile auf 4 Theile Balsam, und das übergegangene Wasser, nachdem das darin abgesetzte Oel gesammelt worden ist, auf den Balsam zurückgiessen und davon wieder abdestilliren, und dieses so oft wiederholen, als das Wasser noch Oel mitführt. Auf diese Weise gaben 1000 Theile Balsam 2 Theile Oel. Das Oel ist in Wasser löslicher, als flüchtige Oele gewöhnlich zu sein pflegen. Es wurde aus 86,4 Kohlenstoff, 11,0 Wasserstoff und 2,6 Sauerstoff zusammengesetzt gefunden.

*) In der Abhandlung steht Stickstoff, offenbar ein Druckfehler.

**) Ann. de Ch. et de Phys. III, 151.

Tolèn. Dieses Oel enthält ein wenig Benzoësäure. Man schüttelt es desshalb mit Kalihydrat und erhält es dann im Destillations-Apparate bei + 160° (wobei es nicht ins Kochen kommt) bis dabei kein Oel mehr übergeht. Das übergegangene Oel wird über Stücken von Kalihydrat, welche so wasserhaltig sein müssen, dass sie beim Siedepunkte des Oels schmelzen, rectificirt. Es siedet bei + 170° und hat den Namen *Tolén* erhalten. Ueber seine Eigenschaften ist im Uebrigen nichts angegeben worden. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus *):

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	88,62	24	88,89
Wasserstoff	11,30	36	11,11.
	99,92.		

Das bei + 160° nicht verflüchtigte Oel wurde keiner weiteren Untersuchung unterworfen, als in Betreff der Zusammensetzung des Theils davon, der nachher überdestillirte, bis der Siedepunkt auf + 180° gestiegen war. Dieser Theil bestand aus 84,90 Kohlenstoff, 11,83 Wasserstoff und 3,27 Sauerstoff.

In dem Cinnamein ist viel Benzoësäure, aber sehr wenig Zimmetsäure enthalten, also ein umgekehrtes Verhalten, wie beim Perubalsam.

Das Harz des Tolubalsams wurde von den Säuren auf die Weise befreit, dass er es in einer sehr verdünnten Lauge von kaustischem Kali auflöste, die Lösung mit Chlorcalcium fällte, das Kalkresinat gut auswusch, durch Salzsäure zersetzte,

*) Atomgewicht des Kohlenstoffs = 75,00.

das Harz in Alkohol löste und daraus durch Wasser fällte. Man erhält dann das Harz in Gestalt eines Pulvers, dessen Farbe sich ins Rosenrothe zieht, und welches schwach nach Vanille riecht. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	68,6	18	68,4
Wasserstoff	6,4	20	6,3
Sauerstoff	25,0	5	25,3

Zur Bestimmung, ob es nur ein Harz oder ein Gemisch von mehreren ist, wurden keine Versuche angestellt. Deville entscheidet diese Frage auf eine eigene Weise, indem er nämlich frägt: „Ist dieser Stoff homogen?" und darauf antwortet: Nichts beweist es, aber ich glaube es gern".

Wird der durch Destillation mit Wasser von flüchtigem Oel befreite Balsam bei gelinder Wärme in einem offenen Gefäss geschmolzen, bis alles Aufblähen vom weggehenden Wasser aufgehört hat, und das erstarrte Harz darauf in einer geräumigen Retorte destillirt, so fährt es fort sich im regelmässigen Kochen zu erhalten, und in die Vorlage geht eine grosse Menge von einer farblosen zähen Flüssigkeit über, welche nach einer Weile in Krystallen anschiesst. Diese sind ein Gemenge von sehr vieler Benzoësäure mit einer geringeren Quantität Zimmetsäure, welche beide durch ihre Eigenschaften, Zusammensetzung und Sättigungscapacität erkannt wurden. Sobald diese übergegangen sind, hört das Kochen auf, und wenn dieses bei erhöhter Temperatur wieder anfängt, so ist es mit Aufblähen verbunden, welches nachlässt, wenn man die Masse umschüt- Toluin.

telt, worauf wieder eine Periode von ruhigem Kochen eintritt. Dieses Aufblähen kann man dadurch vermeiden, dass man die Masse, nachdem das erste Kochen nachgelassen hat, rasch bis zum neuen Kochen erhitzt. Dieses letztere Kochen beruht auf einer Zersetzung, durch welche viel Kohlensäuregas und Kohlenoxydgas gebildet wird, während ein anderes flüchtiges Oel übergeht, welches dünnflüssig ist. Zuletzt fängt die Masse wieder an sich aufzublähen, wo dann die Operation unterbrochen werden muss.

Das zugleich mit den Gasen übergegangene Oel besteht aus zwei Körpern von so ungleicher Flüchtigkeit, dass sie sich durch Destillation leicht scheiden lassen. Man destillirt, bis der Siedepunkt auf + 180° gestiegen ist. Das, was übergegangen ist, wird über Stücke von Kalihydrat rectificirt, wobei die Temperatur nicht über + 140° steigen darf, und das Destillat wird mehrere Male über eine starke Kalilauge abdestillirt. Die Wirkung des Kali's beruht darauf, dass das weniger flüchtige Oel, welches benzoësaures Aethyloxyd ist (wir erinnern uns, dass Plantamour (Jahresb. 1841, S. 402) aus dem Perubalsam zimmetsaures Aethyloxyd erhalten hat), von dem Kali in Alkohol und Benzoësäure zersetzt wird, von denen sich der Alkohol verflüchtigt und die Benzoësäure mit dem Kali verbunden zurückbleibt.

Das so gereinigte flüchtige Oel hat folgende Eigenschaften: Es ist farblos, dünnflüssig, riecht wie Benzin, hat 0,87 specif. Gewicht bei + 18°. Sein Refractions-Index ist 1,4899 und sein Refractionsvermögen = 2,5515. Sein Siedepunkt ist + 108° und sein specif. Gewicht in Gasform nach

Versuchen = 3,26. Es ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol, löslicher in Aether.

Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	91,2	14	91,3
Wasserstoff	8,7	16	8,7.
	99,9.		

Wird hiernach sein specif. Gewicht in Gasform berechnet, mit der Annahme, dass sich die 30 Volumen zu 4 condensirt haben, so erhält man 3,246, was mit dem directen Versuche gut übereinstimmt. Es verändert sich nicht in der Luft, kann bei gelindem Glühen unzersetzt durch Kalikalk geleitet werden, und verbindet sich nicht mit Salpetersäure.

Es kommt in Rücksicht auf seine Zusammensetzung mit einem flüchtigen Oel überein, welches bei der trocknen Destillation von anderen Harzen erhalten wird, und welches Pelletier und Walter unter dem Namen Harznaphta beschrieben haben (Jahresb. 1840, S. 610). Deville führt an, dass es sich, bei der Vergleichung der Eigenschaften beider, als damit isomerisch aber nicht identisch zeigt. Inzwischen besitzen beide einerlei Siedepunkt, einerlei specif. Gewicht in flüssiger und Gasform, und von dem Uebrigen ist gerade nichts mit einiger Zuverlässigkeit vergleichbar.

Deville nennt es *Benzoèn*. Dieser Name ist unpassend. Man zählt in einigen chemischen Schulen alles zu der Benzoë-Reihe, was 14 Atome Kohlenstoff enthält. Wenn dieses theoretisch

richtig wäre, so würde eine jede Anzahl von Kohlenstoffatomen ihre eigne Reihe geben. Man braucht nur eine solche Aufstellung zu versuchen um zu erkennen, zu welchen Ungereimtheiten sie führt. Ausserdem hat man noch den Uebelstand, dass dadurch eine so grosse Menge von Benzoë abgeleiteter Namen entsteht, dass es für kein Gedächtniss möglich wird, sich deutlich zu erinnern, welcher Namen der einen oder der anderen Verbindung angehört. Es ist nicht leicht gute Namen zu geben, und sie verdienen weit mehr Nachdenken, als viele Namengeber darauf verwenden wollen; vor Allem muss man sich Principien festgestellt haben, wonach Namen gebildet werden sollen. Ich habe schon an einem anderen Orte (K. Vet. Acad. Handl. 1838, p. 89) die Principien angegeben, welche meiner Meinung nach befolgt werden müssen. Zufolge dieser kann der Name von Benzoë keinen anderen Körpern gegeben werden, als denen, welche Benzoyl $= C^{14}H^{10}$ enthalten, und es können selbst diese nicht alle vortheilhaft danach benannt werden, weil wir ein Spiryl haben, welches auch $= C^{14}H^{10}$ ist, so dass, wenn man dieses auch mit einem von Benzoë abgeleiteten Namen benennen wolle, die Wissenschaft in grosse Verwirrung gebracht werden würde. Wenn man einen empirischen Namen wählen muss, wie es mit dem hier beschriebenen Oele der Fall ist, so ist es immer am besten, mit dem Namen an die Abstammung zu erinnern, und da das in Rede stehende Oel zu derselben Art von Körpern gehört, wie Benzin, so könnte es am besten *Toluin* genannt werden.

Das Toluin hat dieselbe Neigung, wie das Benzin, durch Einfluss von anderen Körpern ein Aequivalent Wasserstoff zu verlieren, und dann in Gestalt von $C^{14}H^{14}$ Verbindungen einzugehen. In dieser veränderten Zusammensetzung kann es, in Uebereinstimmung mit den entsprechenden Benzinverbindungen, *Toluid* genannt werden.

Toluin mit Chlor. 1) Das Toluin absorbirt Chlor in der Kälte und im Dunkeln sehr schwierig; man kann Chlorgas sehr lange Zeit hindurch leiten, ohne dass es gesättigt wird, wiewohl es fortwährend Chlor in zunehmender Menge aufnimmt. Eine Portion Toluin, durch welche 4 Stunden lang Chlorgas in der Kälte und an einem dunklen Ort geleitet worden war, wurde in einem grösseren, mit Chlorgas gefüllten Gefässe eine Woche lang bei Seite gestellt. Nach Verlauf dieser Zeit wurde sie herausgenommen und so lange destillirt, als sich kein Salzsäuregas entwickelte, und dann aufs Neue rectificirt. Dadurch wurde ein ölartiges, farbloses, dünnflüssiges Liquidum erhalten, dessen Siedepunkt + 170° war, und welches durch Kochen nicht zersetzt wurde. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus: Toluidchlorür.

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	66,5	14	66,45
Wasserstoff	5,8	14	5,54
Chlor	27,7	2	28,01

$= C^{14}H^{14}Cl$, oder Toluidchlorür.

2) Lässt man Chlor durch Toluin in der Kälte und bei völligem und starkem Tageslichte streichen, bis alle Entwickelung von Salzsäuregas aufgehört hat, so bekommt man ein dünnflüssiges,

farbloses Liquidum, welches, von überflüssigem Chlorgas befreit, besteht aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	35,6	14	36,2
Wasserstoff	2,7	12	2,6
Chlor	61,7	8	61,2,

$= C^{14}H^{12}Cl^{4}$. Es hat dieselbe Zusammensetzung, wie ein Superchlorür von Pikramyl haben würde. Deville gibt dafür die willkührliche Formel $C^{14}H^{10}Cl^{5} + HCl$, ungeachtet nichts die Gegenwart von Salzsäure anzeigt.

3) Lässt man Toluin im gewöhnlichen Tageslichte und Sommer-Temperatur Chlor absorbiren, so geschieht die Absorption heftig, es entwickelt sich Salzsäuregas und die Masse erwärmt sich. Nachdem dieses lange fortgedauert hat, was aber durch directes Sonnenlicht beschleunigt wird, so bildet sich eine bedeutende Menge von Krystallen. Man scheidet diese von der sie umgebenden zähen Flüssigkeit ab, presst sie zwischen Papier aus, und krystallisirt sie einige Male nach der Auflösung in kochendem Aether, wodurch man feine Krystalle bekommt, die der Benzoësäure ähnlich sind. Sie sind jedoch schwierig von dem zähen Oel vollkommen zu befreien, indem sich dieses ebenfalls in Aether auflöst und mehr in der Wärme als in der Kälte. Die Krystalle wurden zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	22,42	14	22,6
Wasserstoff	1,76	12	1,6
Chlor	75,82	16	75,8,

$= C^{14}H^{12}Cl^{8}$. Sie scheinen ein höheres Chlorid

desselben, mit Pikramyl gleich zusammengesetzten Radicals zu sein, wie in 2).

4) Wird das abgegossene zähe Liquidum erhitzt, dann Chlorgas bis zur völligen Sättigung eingeleitet, nachher von überflüssigem Chlor gereinigt und destillirt, so entsteht eine Verbindung, deren Eigenschaften nicht angegeben worden sind, aber deren Zusammensetzung ist:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	24,87	14	24,9
Wasserstoff	1,67	10	1,5
Chlor	73,46	14	73,6,

$= C^{14}H^{10}Cl^{7}$. Deville gibt dafür die Formel $C^{14}H^{10}Cl^{5} + 2HCl$.

5) Wird die vorhergehende Verbindung destillirt, während ein starker Strom von Chlorgas hindurch geht, so entwickelt sie wiederum Salzsäuregas, und man erhält unter dem Condensirten seidenartige Krystalle.

Das Flüssige wird auf dieselbe Weise in einem Strom von Chlorgas mehrere Male rectificirt, wodurch jedesmal ein wenig mehr von diesen Krystallen erhalten wird, in welche man, wenn man gehörig Geduld hat, Alles verwandeln kann. Diese Krystalle werden gepresst, und zur Reinigung aus Aether krystallisirt und dann sublimirt. Sie wurden zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	27,6	14	28,1
Wasserstoff	0,7	4	0,6
Chlor	71,7	12	71,3

$= C^{14}H^{4}Cl^{6}$. Deville's Formel.

Diese letzte Verbindung scheint den Schlüssel zu einer theoretischen Ansicht von den unter

ter 2 bis 5 analysirten Verbindungen zu geben. Es ist nämlich klar, dass $C^{14}H^{4}$ nicht wohl ein einziges Radical sein kann. Die hohen Chlorgehalte entstehen dann dadurch, dass sich auch Chlorverbindungen von Kohlenstoff bilden, welche mit dem Chlorür oder Chlorid des wasserstoffhaltigen Radicals zu Doppelchloriden zusammentreten. Aber welche diese Radicale sind, kann nicht vermuthet werden, weil viele Vermuthungen ungefähr gleich wahrscheinlich sind, und nur eine die richtige sein kann. Dieses muss durch Zersetzung der Verbindungen in einer Alkohollösung von Kalihydrat oder auf anderen ähnlichen Wegen aufgeklärt werden, was mit diesen Chlorverbindungen nicht geschehen ist.

Inzwischen haben sich von diesen Verbindungen nur die erste und letzte dem Dumas'schen Gesetz und den Voraussagungen der metaleptischen Ansichten gehorsam gezeigt, da in den anderen eine mehrfach grössere Anzahl von Chloratomen eingetreten ist, als sie Wasseratome verloren haben.

Toluidschwefelsäure. *Toluin mit rauchender Schwefelsäure.* Das Toluin löst sich in rauchender Schwefelsäure unter Entwickelung von Wärme auf. Lässt man die Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure allmälig vom Toluin absorbiren, so erstarrt dieses zuletzt zu einem Haufwerk von kleinen Krystallen, die eine gepaarte Schwefelsäure sind, welche *Toluidschwefelsäure* genannt werden kann (Acide sulfobenzoènique Deville).

Aus der Auflösung in rauchender Schwefelsäure erhält man sie durch Verdünnung mit Wasser, durch welches sich ein krystallinischer Stoff

in kleiner Menge abscheidet, welcher abfiltrirt wird, und dessen Menge bei verschiedenen Operationen variirt. Deville glaubt, dass er derselbe Körper sein könne, welcher den Paarling in der Toluidschwefelsäure ausmacht, aber er hat ihn nicht analysirt. Die Säure wird mit kohlensaurem Bleioxyd gesättigt, filtrirt, mit Schwefelwasserstoff gefällt, wieder filtrirt und im luftleeren Raume über Schwefelsäure verdunstet, wobei sie in feinen Blättern anschiesst, welche in der Luft zerfliessen, und nicht im luftleeren Raume über Schwefelsäure verwahrt werden können, weil sie sich schwärzen in dem Maasse, als sie ferner Wasser verlieren. Die analytischen Versuche haben folgende Resultate ergeben:

	Krystallisirte Säure.				Bleisalz.			
	Gefund.		At.	Berechn.	Gefund.		At.	Berechn.
Kohlenstoff	44,1	44,6	14	44,2	34,81	34,04	14	35,04
Wasserstoff	4,3	5,4	20	5,2	3,20	3,12	14	2,91
Schwefel }	50,6	50,0	2	50,6	13,80	—	2	13,43
Sauerstoff }			8		19,79	—	6	20,02
				Barium	28,40	—	1	28,60

Die Salze der Säure bestehen also aus $\dot{R}\ddot{S} + C^{14}H^{14}SO^{2}$, und die wasserhaltige Säure aus $\dot{H}^{3}\ddot{S} + C^{14}H^{14}SO^{2}$, oder ganz nach dem Muster der Benzidschwefelsäure.

Das *Kalisalz* krystallisirt in Blättern, enthält kein Wasser und ist sehr leicht löslich.

Das *Ammoniaksalz* schiesst in sternförmigen Krystallen an. Es wird nicht angeführt, ob es sauer ist.

Das *Barytsalz* schiesst in Schuppen an, ist sehr leicht löslich. Es enthält kein Krystallwasser. Das *Bleioxydsalz* ist leicht löslich.

Die toluidschwefelsauren Salze verändern sich nicht in der Luft, und geben mit den Salzen von Silber und Kupfer keine Fällungen.

Toluin mit Salpetersäure.

Toluin mit Salpetersäure ahmt das Benzin vollkommen nach. 1) Giesst man rothe rauchende Salpetersäure auf Toluin, so löst es sich beim Umrühren zu einer rothen Flüssigkeit auf, aus welcher Wasser eine rothe ölartige Flüssigkeit fällt, welche durch Waschen von Salpetersäure befreit und nach wiederholter Rectification farblos erhalten wird. Sie riecht dem Bittermandelöl ähnlich, schmeckt süsslich und hintennach bitter und stechend; hat 1,180 specif. Gewicht bei + 16^{0}5, und + 225^{0} Siedepunkt. Ihr specif. Gewicht in Gasform ist nach Versuchen = 4,95. Sie ist unlöslich in Wasser, aber auflöslich in Alkohol.

Sie wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	61,18	14	61,23
Wasserstoff	5,26	14	5,12
Stickstoff	10,75	2	10,32
Sauerstoff	22,81	4	23,33.

Wird ihr specif. Gewicht in Gasform nach den gewöhnlichen Gründen berechnet, so erhält man 4,87. Deville nennt sie *Protonitro-Benzoène*, und er hält sie für Toluin, worin, zufolge der metaleptischen Ansichten, 1 Aequivalent Wasserstoff durch $\ddot{\overline{N}}$ substituirt worden ist.

Es ist klar, dass sie Toluid enthält. Vergleicht man sie mit der Verbindung, welche Benzin gibt, so erkennt man, dass sie Mitscherlich's

Nitrobenzid völlig entsprechend ist. Sie hat, gleich diesem, den Character einer Aetherart, und könnte als salpetrigsaures Toluidoxyd $= C^{14}H^{14}O + \ddot{N}$ betrachtet werden.

Sie löst sich in Kalihydrat mit rother Farbe, und Salpetersäure fällt sie daraus in Gestalt eines rothbraunen Pulvers. Behandelt man sie auf dieselbe Weise, welche Mitscherlich zur Darstellung des Stickstoffbenzids aus Nitrobenzid anwandte, mit einer Lösung von Kalihydrat in Alkohol, so geht bei der Destillation zuerst Alkohol über, und dann folgt ein rothes Oel, von dem Deville vermuthet, dass es Stickstofftoluid sei, aber er hat es nicht analysirt.

2) Wenn man die Lösung des Toluins in Salpetersäure, anstatt sie mit Wasser auszufällen, kocht, bis nur noch eine geringere Quantität davon z. B. $\frac{1}{4}$ von der Säure übrig ist, so bewirkt Wasser darin einen krystallinischen Niederschlag, welcher aus seiner Lösung in Alkohol in langen, nadelförmigen, glänzenden Prismen anschiesst. Dieser Körper erleidet beim Kochen mit concentrirter Salpetersäure, wie lange dieses auch fortgesetzt werden mag, keine weitere Zersetzung mehr. Deville nennt ihn *Binitro-Benzoène*. Er schmilzt bei $+71^0$ und erstarrt krystallinisch, ist dann hart und spröde. Er kann unter $+300^0$ langsam sublimirt werden, aber bei $+300^0$ kommt er ins Sieden, und wird zerstört mit Zurücklassung eines bedeutenden kohligen Rückstandes. Er wurde zusammengesetzt gefunden aus:

Deville glaubt, dass diese Aethyloxydverbindung auch natürlich in dem Benzoëharze enthalten sei, was aus dem Vorhergehenden wahrscheinlich zu sein scheint. Cahours hat ausserdem aus der Benzoë durch trockne Destillation ein flüchtiges Oel erhalten, dessen Zusammensetzung ihr nahe kommt, und welches benzoësaures Aethyloxyd gewesen zu sein scheint.

Farbstoffe. Roccella tinctoria.

Kane*) hat eine interessante Arbeit über die Stoffe mitgetheilt, durch deren Metamorphose die aus Flechten gewonnenen Farben: Orseille und Lackmus entstehen.

1) *Orseille-Flechte.* In England wendet man zur Bereitung der Orseille hauptsächlich Roccella tinctoria an, welche von den Cap-Verdischen Inseln unter dem Namen Archil-weed dahin kommt.

1) Diese Flechte wird zur Scheidung ihrer Bestandtheile auf folgende Weise behandelt: Man extrahirt die fein zerkleinerte Flechte wiederholt mit Alkohol bei $+60^{0}$, bis dieser nichts mehr daraus auflöst.

Die erhaltenen Lösungen werden vermischt und der Alkohol daraus in Wasserbade bis zur Trockne abdestillirt. Man erhält dann einen gelben Rückstand, welcher einige Minuten mit Wasser gekocht und siedendheiss filtrirt wird. Das Kochen mit Wasser wird so oft wiederholt, als dieses noch etwas auflöst.

2) Das, was das Wasser dann ungelöst zurückgelassen hat, wird mit einer schwachen Kalilauge bei $+38^{0}$ digerirt, bis es aufgelöst ist bis auf einen geringen unlöslichen Rückstand, den man

---

*) Ann. der Ch. u. Pharm. XXXIX, 25.

abfiltrirt. Die Lösung in Kali wird mit Salzsäure gefällt, die man zusetzt, bis die Flüssigkeit anfängt sauer zu reagiren. Dadurch entsteht ein reichlicher, grüngelber Niederschlag, den man abwäscht und in ammoniakhaltigem Wasser löst. Diese Lösung wird tropfenweise mit Chlorcalcium vermischt, bis dadurch nichts mehr niederfällt. Der Niederschlag ist roccelsaure Kalkerde, er beträgt wenig und wird abfiltrirt. Dann wird die Flüssigkeit mit Salzsäure ausgefällt und der Niederschlag gut ausgewaschen. Dieser Niederschlag ist ein Körper, den Kane *Erythrylin* nennt. Er ist rein.

3. Die im Vorhergehenden angeführten Lösungen im siedenden Wasser setzen während des Erkaltens schuppige Krystalle ab, die der Borsäure ähnlich aussehen. Diesen Körper nennt Kane *Erythrin*; er ist derselbe welchen Heeren (Jahresb. 1832, S. 225) Pseuderythrin genannt hat. Durch Erhitzung in Wasser ist er sehr leicht veränderlich, daher muss man zu seiner Ausziehung das Wasser so nahe wie möglich siedend heiss aufgiessen und dann nur wenige Minuten lang kochen lassen, worauf man dann so viel von diesen Krystallen erhält, dass die siedendheiss filtrirte Flüssigkeit beim Erkalten so gut wie erstarrt. Man kann diese Krystalle nicht wieder in kochendem Wasser auflösen, ohne dass nicht viel oder der grösste Theil davon verloren geht. Sie gehen dabei in den zunächst folgenden Körper über, und durch fortgesetzte Verdunstung werden sie ganz in denselben verwandelt.

4. Die Flüssigkeit, aus welcher sich die Krystalle abgesetzt haben, ist mehr oder weniger

braun, und lässt beim Verdunsten im Wasserbade eine halbflüssige, extractähnliche Masse zurück, die nicht trocken erhalten werden kann, auch wenn man sie einer Temperatur aussetzt, in welcher sie anfängt zerstört zu werden. Sie ist Heeren's Erythrinbitter, welchen Namen Kane in *Amarerythrin* verändert hat.

5. Lässt man eine concentrirte Lösung davon unter Zutritt der Luft einige Monate lang stehen, so geht sie in eine Masse von feinen körnigen Krystallen über, welche durch Waschen mit starkem und kaltem Alkohol weiss erhalten werden können. Diesen Körper nennt er *Telerythrin*.

Der Grund zu diesen Benennungen liegt darin, dass diese Körper progressive Producte von einem und demselben Stoff zu sein scheinen; das Erythrylin hat dann seinen Namen von ὑλη, genommen in seiner Bedeutung von Urstoff, und Telerythrin von τελος, das Ende oder der Schluss.

Es könnte kleinlich scheinen, Namen einer Kritik zu unterwerfen, aber in einer Periode, wo so viele neue Namen gegeben werden müssen, ist es nicht gleichgültig, wie diese gebildet werden, und es ist nöthig, die Aufmerksamkeit auf die Nothwendigkeit von Principien und Consequenz zu richten. Was zunächst das Erythrin anbetrifft, so hat Heeren einen Körper aus Lichen Roccella, welches Linne's Namen der Flechte ist (Jahresb. 1832, S. 275), so genannt, der bestimmte characteristische Eigenschaften besitzt, welche entscheidend beweisen, dass er keiner der hier benannten Stoffe ist, noch darin enthalten ist. Kane betrachtet ihn, ohne Gelegenheit gehabt zu haben, ihn zu un-

tersuchen, für einen gemengten Körper, der keinen eigenthümlichen Namen haben müsse, weshalb er ihm seinen Namen nimmt. Die Wissenschaft hat also zwei Erythrine, das von Heeren und das von Kane, was ein grosser Uebelstand ist. Erythrylin ist ein nicht gut gewählter Name. Wir verstehen mit der Endigung eines Namens in *yl* ein organisches Radical, die Endigung *in* zeigt zwar an, dass nicht gemeint ist, was *yl* ausdrückt, aber die Zusammensetzung ist auch bei den übrigen Namen, in welchen das Beiwort vorgesetzt wird, inconsequent. Besser wäre es gewesen, *Proerythrin* zu sagen (von πρὸ, vorher), weil der Körper noch nicht Erythrin ist; *Pikrerythrin* ist consequenter als Amarerythrin, weil dieses aus einem lateinischen und einem griechischen Wort zusammengesetzt ist, und *Meterythrin*, von μετά in der gewöhnlichen Bedeutung von einem umgesetzten Körper, wäre besser gewesen als Telerythrin.

Erythrylin.

Erythrylin ist blassgelb, oft fast weiss. Zieht sich seine Farbe ins Grüne, so rührt dies von eingemengten Blattgrün her. Es schmilzt etwas über +100° und zersetzt sich in noch höherer Temperatur, ohne dass sich eine Spur davon unverändert sublimirt. Es ist unlöslich in kaltem und kochendem Wasser, aber es verwandelt sich beim Kochen damit in Amarerythrin. In Alkohol und in Aether leicht löslich. Von Alkali wird es aufgelöst und durch Säuren daraus gefällt. Die Lösung in Alkali gibt mit Metalloxyden grünliche Fällungen. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Für sich.			Seine Bleioxydverbindg.		
	Gefund.	At.	Berechn.	Gefund.	At.	Berechn.
Kohlenstoff	67,83	22	67,71	31,58	22	31,85
Wasserstoff	8,13	32	9,07	3,92	32	3,79
Sauerstoff	24,04	6	24,22	11,90	6	11,39
			Pb	52,60	2	52,97.

Es ist jedoch sehr wahrscheinlich, dass beide 1 Atom chemisch gebundenes Wasser enthalten können, so dass die Formel für das Erythrylin $= C^{22}H^{30}O^{5} + \dot{H}$ würde.

Erythrin. Das *Erythrin* stimmt in allen Theilen mit Heeren's Beschreibung von seinem Pseuderythrin überein. Es schmilzt bei $+ 104,^{0}5$, ohne dass es Wasser abgibt. Bei der trocknen Destillation wird es zersetzt. Es ist schwer löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in kochendem, aus dem es beim Erkalten in Schuppen anschiesst. Die Lösung ist farblos, aber sie wird in der Luft braun. Es ist leichtlöslich in Alkohol und in Aether, so wie auch in Alkali, woraus es sogleich durch eine Säure unverändert gefällt werden kann, lässt man aber die Luft darauf einwirken, so färbt es sich durch Kali oder Natron braun und durch Ammoniak weinroth. Aus der noch ungefärbten, gesättigten Ammoniaklösung scheiden Bleisalze eine reichliche farblose Bleiverbindung ab. Die Zusammensetzung wurde gefunden, wie folgt:

	Krystallisirt.			Bleioxydverbindung.		
	Gefund.	At.	Berechn.	Gefund.	At.	Berechn.
Kohlenstoff	61,19	5	61,73	11,89	5	11,18
Wasserstoff	6,20	6	6,04	1,32	6	1,10
Sauerstoff	32,61	2	32,23	6,20	2	5,87
			Pb	80,51	2	81,85

$= C^5 H^6 O^2$. Aber die Analysen stimmen schlecht mit der Rechnung überein. Bei der Analyse der Krystalle wurden 0,55 Procent Kohlenstoff zu wenig und bei der der Bleioxydverbindung 0,71 Proc. zu viel erhalten. Diese Abweichungen sind gar zu gross, um sie als Beobachtungsfehler gelten zu lassen; nimmt man sie aber dafür an, so muss eine Analyse wiederholt werden, um zu sehen, ob der Fehler in der Analyse liegt; bleibt die Abweichung dann doch constant, so ist die angenommene Berechnung unrichtig, und es muss eine richtigere gesucht werden. Kane hat gewiss eingesehen, dass hier etwas hinkt, denn er hat vorschlagsweise eine andere Berechnung nach der Formel $C^{22}H^{26}O^9$ gegeben, welche 61,22 Kohlenstoff, 5,93 Wasserstoff und 32,85 Sauerstoff entspricht. Aber dann würde sich 1 Atom Erythrin mit 9 Atomen Bleioxyd verbinden, was höchst unwahrscheinlich ist. Das Analytische in diesen Angaben bedarf also einer Revision durch neue Versuche. Man muss hoffen, dass ein so verdienstvoller Chemiker, wie Kane, nicht ermangeln werde, seiner werthvollen Arbeit die theoretische Vollendung zu geben, welche ihr jetzt noch fehlt.

Das *Amarerythrin*, Heeren's Erythrinbitter, ist ein Product der Metamorphose des vorhergehenden Körpers, welche damit in heissem Wasser in wenigen Tagen vor sich gegangen ist. Amarerythrin.

Es kann nicht in fester Form erhalten werden, weder im luftleerem Raume über Schwefelsäure, noch wenn man es mehrere Wochen lang ununterbrochen einer Temperatur von + 93° aussetzt.

Es hat eine braune Farbe, einen bitteren süsslichen Geschmack, und einen Geruch, der an gebrannten Zucker erinnert. Bei der trocknen Destillation wird es zersetzt. Es ist leicht löslich in Wasser, schwerer löslich in Alkohol, und wenig löslich in Aether. Seine Lösung in Wasser hat eine blassbraune Farbe, und wird durch salpetersaures Bleioxyd gefällt. Der Niederschlag hat von Anfang bis zu Ende gleiche Zusammensetzung. Er wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden.		Atome.		Berechnet.
Kohlenstoff	27,92	27,46	11	22	27,80
Wasserstoff	2,96	2,72	14	28	2,69
Sauerstoff	23,50	23,92	7	14	23,23
Bleioxyd	45,62	45,90	1	2	46,28.

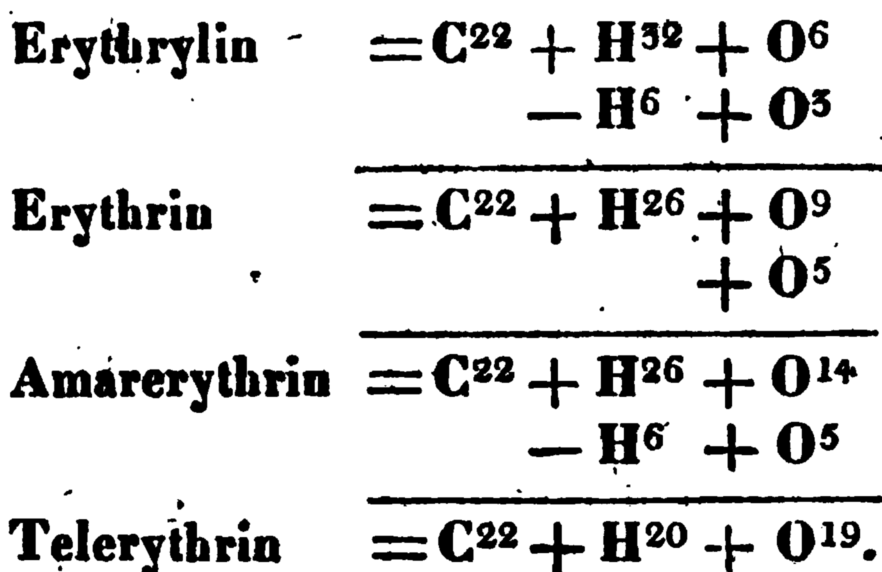
Das Amarerythrin ist also $= C^{11}H^{14}O^{7}$.

Telerythrin. Das *Telerythrin* wird auf die bereits angegebene Weise gebildet. Es bildet braune Körner, die mit kaltem Alkohol weiss gewaschen werden. Es ist leicht löslich in Wasser, aber es krystallisirt daraus äusserst schwierig und erst nach sehr langer Zeit. Es löst sich wenig in Alkohol und noch weniger in Aether. Seine Lösung in Wasser ist völlig neutral, und fällt basisches essigsaures Bleioxyd. Mit kaustischem Ammoniak versetzt, nimmt sie sehr langsam eine rothe Farbe an, welche zuletzt tief weinroth wird. Es verliert bei + 100° kein Wasser. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Krystallisirt.			Bleioxydverbindung.			
	Gef.	At.	Berechn.	Gefund.		At.	Berechn.
Kohlenstoff	45,35	22	45,31	15,29	15,46	22	15,88
Wasserstoff	3,67	20	3,37	1,30	1,56	18	1,07
Sauerstoff	50,98	19	51,32	17,22	15,94	18	17,04
			Pb	66,19	67,04	2	66,01

Die Abweichungen in den Bestandtheilen der Bleioxydverbindung sind gar zu gross. Ein Ueberschuss von ½ Proc. und mehr Kohlenstoff, so wie von ¼ bis ½ Proc. Wasserstoff ist grösser, als ein zulässiger Beobachtungsfehler. Aber liegt der Fehler in der Analyse oder in der Rechnung? Die erste Analyse scheint für das Erstere zu sprechen, aber sie entscheidet doch nichts, weil sie zu anderen Formeln reducirt werden kann, welche von den Versuchen nicht mehr abweichen, als die hier angeführte.

Den Verlauf des Uebergangs dieser Körper aus dem einen in den anderen stellt Kane auf folgende Weise vor:



Erythrylin	$= C^{22} + H^{32} + O^{6}$
	$- H^{6} + O^{5}$
Erythrin	$= C^{22} + H^{26} + O^{9}$
	$+ O^{5}$
Amarerythrin	$= C^{22} + H^{26} + O^{14}$
	$- H^{6} + O^{5}$
Telerythrin	$= C^{22} + H^{20} + O^{19}$.

Dieser Uebergang ist interessant und würde es unleugbar noch mehr geworden sein, wenn durch Versuche dargelegt worden wäre, dass sich dabei keine Kohlensäure bildet. Denn wenn bei der Verwandlung, wie leicht möglich wäre, zugleich Kohlensäure entsteht, so ist diese ganze Metamorphosen-Theorie und die in der Hauptsache darauf gegründeten analytischen Formeln ohne theoretische Bedeutung.

II. *Orseille*, Archil der Engländer, besteht so wie sie im Handel vorkommt, nach Kane's Orseille.

Untersuchung aus 4 Körpern, diese nennt er *Azoerythrin*, *Orcein* (Heeren's Flechtenroth), *Erythroleinsäure*, und endlich eine geringe Menge von einem gelben Stoff (Heeren's gelbe Materie). Zu ihrer Scheidung verfährt man auf folgende Weise:

Man übergiesst die Orseille mit ein wenig verdünnter Salzsäure, so dass sie sauer wird, trocknet sie damit ein, und kocht den trocknen Rückstand mit Spiritus so lange aus, als er sich dabei noch bedeutend färbt. Die Spirituslösung wird abdestillirt und im Wasserbade eingetrocknet. Der carminrothe Rückstand wird zu Pulver gerieben, aus diesem der Salmiak mit kaltem Wasser ausgewaschen, getrocknet, und mit Aether extrahirt, so lange sich dieser noch damit färbt. Der Aether lässt Orcein in Gestalt eines carminrothen Pulvers ungelöst zurück.

Die Aetherlösung lässt beim Verdunsten einen ölähnlichen Körper zurück, welcher ein wenig Orcein enthält, von dem er durch Auflösung in der möglichst kleinsten Menge Aether, durch Abgiessen und Verdunsten der Lösung befreit wird. Dann bleibt Erythroleinsäure zurück.

Die mit Alkohol ausgekochte Orseille tritt an Wasser, mit dem man sie kocht, den gelben Stoff ab, dessen Quantität gering ist. Das, was kochendes Wasser nicht auflöst, löst sich mit rother Farbe in verdünnter Kalilauge auf. Die ungelöst gebliebenen erdigen Stoffe werden abfiltrirt, die Lösung mit Salzsäure gelinde sauer gemacht und im Wasserbade bis zur Trockne verdunstet. Der darin aufgelöste rothe Farbstoff ist das Azoerythrin. Frisch aus seiner Verbindung

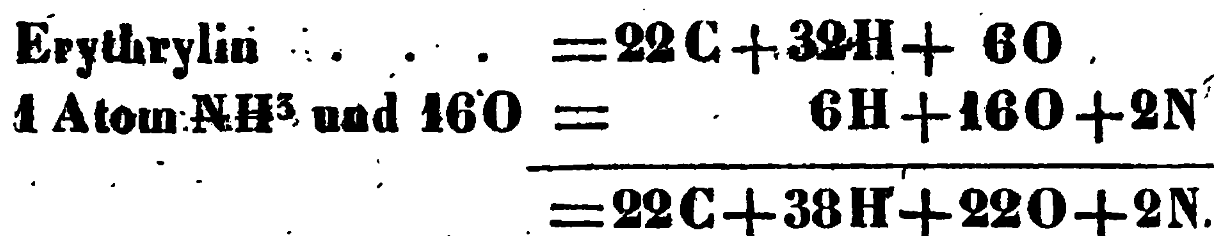
mit Alkali abgeschieden erhält es sich in Wasser löslich, aber es kann nach dem Eintrocknen durch Waschen mit Wasser von dem Kalisalze befreit werden, ohne dass es sich auflöst. Es macht einen geringen Theil von der Orseille aus.

Azoerythrin (Heeren's weinrothes Pigment) ist ein pulverförmiger rothbrauner Körper, der nicht schmilzt, und welcher sich bei der trocknen Destillation zersetzt. Er ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, aber löslich in Alkali mit weinrother Farbe, und er erhält sich dann aufgelöst, wenn man ihn mit einer Säure von dem Alkali abscheidet, wie dieses eben angeführt wurde. Heeren hielt ihn aus diesem Grunde für einen in Wasser löslichen Körper. Die Auflösung in Alkali gibt mit Metallsalzen braunrothe Fällungen. Zuweilen ist seine Auflösung bläulich oder violett, aber dann enthält er Azolitmin, von dem weiter unten die Rede sein wird. Die Analyse desselben so wie seiner Bleioxydverbindung gab: Azoerythrin.

	Frei.			Verbunden mit Bleioxyd.		
	Gefund.	At.	Berechn.	Gefund.	At.	Berechn.
Kohlenstoff	38,80	22	39,09	19,33	22	19,70
Wasserstoff	5,70	38	5,53	3,00	38	2,80
Stickstoff*) }	55,50	2	4,11	27,88	2 }	28,03
Sauerstoff }		22	51,27	27,88	22 }	
			Pb	49,79	3	49,38

Das Azoerythrin entsteht aus dem Erythrylin nach folgendem Schema:

*) Der Stickstoffgehalt wurde nach dem relativen Gehalt von Stickgas zum Kohlensäuregase bestimmt, welcher sich verhielt = 1:20 und 1:21,8, was 1:22 angenommen wurde.



Erythrylin . . .	$=$	$22C + 32H + 6O$
1 Atom NH^3 und $16O$	$=$	$6H + 16O + 2N$
		$= 22C + 38H + 22O + 2N.$

Aus dem Amarerythrin bildet es sich durch Incorporirung von 1 Atom Ammoniak, 3 Atomen Wasser und 5 Atomen Sauerstoff.

Orcein. Das *Orcein* ist ein schönes rothes Pulver, der eigentliche Farbstoff der Orseille. Es ist wenig löslich in Wasser, welches sich jedoch damit roth färbt, aber durch neutrale Salze, die man nachher darin auflöst, ausgefällt wird. Es löst sich in Alkohol mit schöner carmoisinrother Farbe, und wird daraus durch Wasser gefällt. Von Aether wird es höchst unbedeutend gelöst. Es löst sich in schwacher Kalilauge und in Ammoniak mit schöner carmoisinrother Farbe, aber es kann auch aus diesen Lösungen durch Kochsalz ausgefällt werden, wenn man eine hinreichende Menge davon zusetzt. Die Alkaliverbindung fällt Metallsalze mit rother Farbe von verschiedener Nüance, welche Farbe jedoch beim Trocknen matt wird.

Bei den Analysen, welche Kane mit dem Orcein von ungleichen Bereitungen anstellte, zeigten sich Ungleichheiten in den Resultaten. Die relative Quantität von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff wurde constant, aber dagegen die des Sauerstoffs variirend gefunden. Er zog daraus den Schluss, dass sich das Orcein allmälig oxydirt, ohne dass es dabei eine andere Veränderung als höhere Oxydirung erleidet. Sie verhielten sich gegen chemische Reagentien ganz gleich, und es glückte daher nicht, die beiden

vermutheten Oxydationsgrade zu trennen, weshalb er den Ausweg wählte, dass er seine Analysen nach den Resultaten, welche den grössten und niedrigsten Sauerstoff-Gehalt gegeben hatten, berechnete. Den niedrigeren Oxydationsgrad nennt er *Alpha-Orcein* und den höheren *Beta-Orcein.*

Das Alpha-Orcein wurde zusammengesetzt gefunden aus:

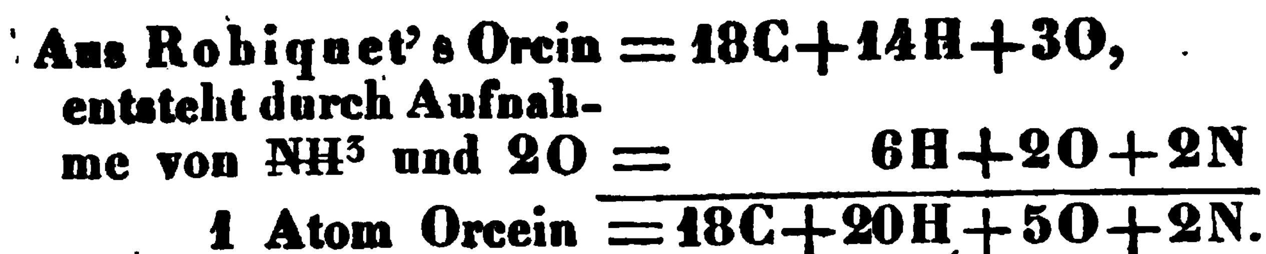
	Für sich.				Die Bleioxydverbindg.		
	Gefunden.		At.	Berechn.	Gefund.	At.	Berechn.
Kohlenstoff	63,32	63,04	18	63,14	21,29	18	21,58
Wasserstoff	5,89	6,11	20	5,75	2,21	20	1,97
Stickstoff } Sauerstoff }	30,79	30,85	2 5	8,11 23,00	10,37	2 } 5 }	10,63
					Pb 66,13	3	65,82.

Das Beta-Orcein wurde zusammengesetzt gefunden aus:

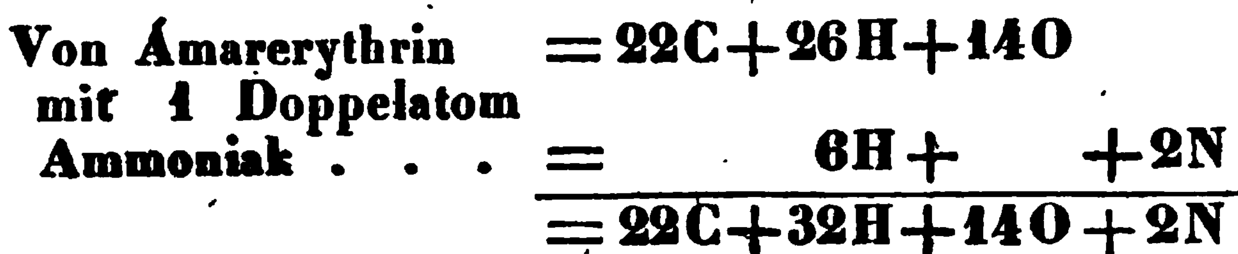
	Für sich.				Bleioxydverbindung.		
	Gefunden.		At.	Berechn.	Gefund.	At.	Berechn.
Kohlenstoff	55,30	54,97	18	55,45	20,49	18	20,62
Wasserstoff	5,35	5,07	20	5,05	1,93	20	1,88
Stickstoff } Sauerstoff }	39,35	39,96	2 } 8 }	39,50	16,19	2 } 8 }	14,66
					Pb 61,39	3	62,84.

Eine Verbindung mit Kupferoxyd hatte dieselbe Zusammensetzung, enthielt aber ausserdem 4 Atome Wasser. Die Bleioxydverbindung enthält 9 Atome Wasser, welche bei + 65° ganz verloren gehen. Die Kupferoxydverbindung enthält ebenfalls 9 Atome Wasser, von denen aber nur 5 bei + 100° weggehen.

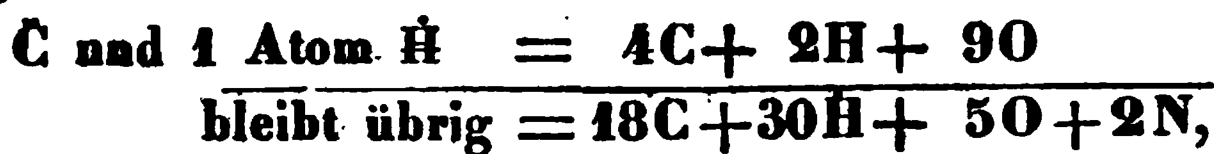
Die Bildung des Orceins erklärt Kane auf folgende Weise:



Aus Robiquet's Orcin	$= 18C + 14H + 3O$,
entsteht durch Aufnahme von NH^3 und $2O$	$= 6H + 2O + 2N$
1 Atom Orcein	$= 18C + 20H + 5O + 2N$.



Von Amarerythrin	$= 22C + 26H + 14O$
mit 1 Doppelatom Ammoniak . . .	$= 6H + \quad + 2N$
	$= 22C + 32H + 14O + 2N$



gehen ab 4 Atome $\dot{C}$ und 1 Atom $\dot{H}$	$= 4C + 2H + 9O$
bleibt übrig	$= 18C + 30H + 5O + 2N$,

wovon durch Absorption von 5 At. Sauerstoff und Bildung von Wasser abgehen	$= 10H$



bleibt Alpha-Orcein	$= 18C + 20H + 5O + 2N$.

Die Bildung des Beta-Orceins geschieht auf dieselbe Weise mit Hinzufügung von noch 3 Atomen absorbirtem Sauerstoff. 1 Atom Telerythrin und 1 Doppelatom Ammoniak bilden, nach Abgabe von 4 Atomen Kohlensäure und 2 Atomen Wasser, das Beta-Orcein.

Aus Azoerythrin kann das Alpha-Orcein durch Abziehung von 4 Atomen Kohlensäure und 9 Atomen Wasser entstehen.

Das sogenannte *violette Orcein* ist eine Verbindung von Beta-Orcein mit 1 Doppelatom Ammoniak, und es kann durch directe Absorption von Ammoniakgas bereitet werden, welches sich aber bei $+ 10^{0}$ wieder austreiben lässt.

Das Beta-Orcein ist gewöhnlich mit 1 Atom Wasser verbunden, wodurch es eine blassere ro-

the Farbe hat. Das Wasser geht bei $+100^0$ weg, und dann hat es eine tiefere rothe Farbe. Weiter unten werden wir sehen, dass es sich auch mit 1 Atom Schwefelwasserstoff verbinden kann.

Die *Erythroleinsäure* ist bei gewöhnlicher Temperatur nur halbflüssig, wenn sie keinen Aether enthält, zu dessen Entfernung sie eine längere Weile in einer Temperatur von $+100^0$ erhalten werden muss. Wasser färbt sich mit ihr nur schwach, ohne sie aufzulösen. Dagegen löst sie sich in Alkohol und in Aether, aber nicht in Terpenthinöl. Alkalien lösen sie mit purpurrother Farbe auf, und aus dieser Lösung wird sie sowohl durch neutrale Salze als auch durch Säuren gefällt. Mit Metalloxyden gibt sie carmoisinrothe Fällungen. Sie wurde zusammengesetzt gefunden aus: Erythroleinsäure.

	Für sich.			Bleioxydverbindung.		
	Gefund.	At.	Berechn.	Gefund.	At.	Berechn.
Kohlenstoff	64,70	26	64,84	43,41	26	44,53
Wasserstoff	9,33	44	9,00	6,24	44	6,18
Sauerstoff	25,97	8	26,16	18.71	8	17,96
			Pb	31,64	1	31,33,

$= C^{26}H^{44} + 8O = C^{13}H^{22} + 4O$. Die Bleioxydverbindung ist in dem letzteren Falle basisch.

Kane glaubt, dass sich diese Säure vielleicht aus Roccelsäure bilden könne.

III. *Lackmus*. Die blaue Farbe des allen Chemikern wohl bekannten Lackmus, welches für uns ein so kostbares Reagens ist, war ebenfalls der Gegenstand von Kane's Untersuchungen, welche zeigen, dass wir, abgesehen von der Anwendung als Reagens, sehr wenig darüber gewusst haben. Ich führte im Jahresberichte 1841, S. 415, Lackmus.

einige vorläufig mitgetheilte Resultate dieser Arbeit an, die durch die Beschaffenheit, welche sie jetzt durch die Vollendung erhalten haben, von grossem Werth sind.

Kane hat aus dem Lackmus 4 verschiedene, eigenthümliche Stoffe ausgezogen und getrennt, welche er *Erythrolein*, *Erythrolitmin*, *Azolitmin* und *Spaniolitmin* nennt.

Die im Handel vorkommenden Lackmuswürfel werden zu einem feinen Pulver gerieben, und dieses so lange mit Wasser ausgekocht, als es sich noch stark blau färbt. Die blassblaue Masse, welche dann zurückbleibt, wird mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt und mit Salzsäure vermischt, wodurch sie unter starkem Aufbrausen eine dunkel ziegelrothe Farbe annimmt. Die saure Flüssigkeit lässt auf einem Filtrum eine rothe Substanz zurück, die durch Waschen mit Wasser von aller freien Salzsäure befreit und dann sorgfältig getrocknet wird. Nach dem Trocknen wird sie mit Alkohol ausgekocht, so lange dieser noch etwas auflöst, wobei ein braunrother Körper unaufgelöst zurückbleibt. Der Alkohol wird bis zur Trockne abdestillirt und der rothe Rückstand mit warmem Aether behandelt, bis dieser sich nicht mehr damit färbt.

Der Aether lässt bei der Abdestillirung einen schön carmoisinrothen, ölartigen, fast flüssigen Körper zurück, den man wieder in sehr wenig Aether auflöst. Nach einigen Stunden wird die Lösung von dem Ungelösten abgegossen, der Aether davon abgedunstet und der Rückstand eine Weile bei + 100° erhalten, worauf er das Erythrolein ist.

Das, was der Aether von dem Alkoholextract unaufgelöst zurückgelassen hat, wird durch Trocknen bei + 100° von Aether befreit; es ist das Erythrolitmin.

Das in Alkohol unlösliche, rothbraune Pulver enthält Azolitmin, welches auf zweierlei Weise daraus ausgezogen werden kann. Entweder kocht man das Pulver mit Wasser, so lange sich dieses noch färbt, und verdunstet, wobei es rein und mit dunkelblutrother Farbe zurückbleibt, oder man löst es in Ammoniak, wodurch es blau wird; diese Lösung wird dann bis zur Trockne verdunstet, der Rückstand mit verdünnter Salzsäure befeuchtet, um die letzte Spur von Ammoniak wegzunehmen, und durch Waschen mit Alkohol von Salmiak und Säure befreit.

Die zuerst erhaltene blaue Lösung in Wasser enthält sehr wenig Farbstoff, welcher mit essigsaurem Bleioxyd ausgefällt wird. Der Niederschlag wird gut ausgewaschen und mit Schwefelwasserstoff behandelt. Der Farbstoff bleibt in Verbindung mit dem Schwefelblei zurück auf dieselbe Weise, wie dies mit vielen organischen Stoffen der Fall ist, z. B. mit der Indigschwefelsäure und Kohlenpulver. Man wäscht den überschüssigen Schwefelwasserstoff gut aus und zieht den Farbstoff mit Ammoniak aus. Man erhält eine blaue Flüssigkeit, die man zur Trockne verdunstet. Der Rückstand wird zuerst mit ein wenig Salzsäure behandelt und dann mit Alkohol ausgewaschen, welcher ein dunkel braunrothes Pulver, das Spaniolitmin, zurücklässt.

Oft erhält man auf diese Weise nur Azolitmin, welches ihm im Ansehen ähnlich ist. Kane

hat es auch ganz stickstofffrei gefunden. Aber so ist es selten im Lackmus enthalten, daher sein Name von σπανιος, selten.

Erythrolitmin und Azolitmin sind die hauptsächlichen Farbstoffe des Lackmus. Sie sind darin mit Kalkerde, Kali und Ammoniak verbunden, und ausserdem mit Kreide und feinen Sand gemengt.

Erythrolein. Das *Erythrolein* ist halbflüssig und erst bei + 38° völlig liquid. Es wird bei der trocknen Destillation zersetzt, ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und in Aether mit schöner rother Farbe. Ammoniak löst es mit schöner purpurrother Farbe auf, ohne Einmengung von Blau. Diese Lösung gibt mit Metallsalzen schöne purpurrothe Fällungen. Im Ganzen ist es in seinen Verhältnissen der Eythroleinsäure ähnlich.

Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	74,27	26	74,43
Wasserstoff	10,68	44	10,36
Sauerstoff	15,05	4	15,21



$= C^{26}H^{44} + 4O$ oder $C^{13}H^{22} + 2O$.

Versuche mit einer Bleioxydverbindung zeigten, dass eine solche schwerlich auf einem bestimmten Verbindungspunkte erhalten werden kann, weshalb sie nicht analysirt wurde.

Das Erythrolein ist ein niedrigerer Oxydationsgrad des in der Erythroleinsäure enthaltenen Radicals, welches in dieser auf $C^{26}H^{44}$ 8 Atome Sauerstoff enthält. Aus 1 Pfund Lackmus bekommt man selten mehr als 12 bis 15 Gran Erythrolein.

Das *Erythrolitmin* ist der reichlichste Bestandtheil des Lackmus. Es hat eine schöne hellrothe Farbe ohne Einmengung von Carmoisin. Man kann es in Gestalt von krystallinischen, weichen Körnern erhalten, wenn eine im Sieden gesättigte Lösung desselben in Alkohol erkaltet. Die Körner sind tief roth; aber ohne Glanz. Es ist wenig löslich in Wasser, welches sich jedoch damit roth färbt, leicht löslich in Alkohol und wenig löslich in Aether. Erythrolitmin.

Von einer concentrirten Kalilauge wird es mit blauer Farbe aufgelöst. Mit Ammoniak übergossen wird es blau, ohne sich aufzulösen. Selbst das durch Erythrolitmin rothgefärbte Wasser setzt nach der Vermischung mit Ammoniak allmälig alles Aufgelöste ab in Gestalt eines blauen Pulvers, während die Flüssigkeit farblos wird. Die Ammoniakverbindung verliert beim Trocknen Ammoniak und wird purpurroth. Von dem Erythrolitmin sind wegen seiner Unlöslichkeit in kaustischem Ammoniak und in verdünnter Kalilauge schwierig bestimmte Verbindungen mit Metalloxyden hervorzubringen. Kane verband es mit Bleioxyd auf die Weise, dass er eine im Sieden bereitete und mit suspendirtem Erythrolitmin gemengte Lösung in Alkohol mit basischem essigsaurem Bleioxyd fällte. Das Erythrolitmin wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Für sich.			Bleioxydverbindung.		
	Gefund.	At.	Berechn.	Gef.	At.	Berechn.
Kohlenstoff	55,78	55,3 26	55,53	31,52	26	31,73
Wasserstoff	8,69	8,1 46	8,05	4,78	44	4,40
Sauerstoff	35,53	36,6 13	36,42	19,21	12	19,21
				Pb 44,43	1	44,66

Kane gibt an, dass die Analyse No 1. mit Erythrolitmin nach dem Trocknen bei + 100°, und die No 2. mit einem bei + 121° getrocknetem Erythrolitmin gemacht worden sei, und dass es bei der letzteren Temperatur 1 Atom Wasser verloren habe. Dies scheint wahrscheinlich zu sein, wenn man in den beiden Analysen den Wasserstoff- und Sauerstoff-Gehalt vergleicht; berücksichtigt man aber den Kohlenstoffgehalt, welcher in No 1 um ½ Proc. höher ist, als in No 2, so scheint der Schluss nicht ganz richtig zu sein. Aus der Analyse der Bleioxydverbindung zeigt sich, dass das bei + 121° getrocknete Erythrolitmin $= C^{26}H^{44}O^{12} + \dot{H}$ ist, worin das Wasseratom gegen Bleioxyd ausgewechselt worden ist. Wir haben also drei Verbindungen des Radicals $C^{26}H^{44}$ mit Sauerstoff, nämlich mit 4, 8 und 12 Atomen Sauerstoff, oder $C^{15}H^{22}$ mit 2, 4 und 6 Atomen Sauerstoff.

Leitet man über bei + 100° getrocknetes Erythrolitmin Ammoniakgas, so wird Wärme frei und Wasser abgeschieden. Die Verbindung ist blau und man erhält von 100 Theilen Erythrolitmin 102,82 Th. davon. Erhitzt man sie dann bis zu + 121°, so wird sie unter Verlust von Ammoniak rothbraun, und wiegt dann nur noch 96,9.

Kane berechnet dies so, dass dabei 1 Atom $C^{26}H^{44}O^{12}2\dot{H}$ 1 Atom NH^3 aufnehme und ein Atom Wasser verliere, was mit der, zufolge des Versuchs stattfindenden Gewichtsvermehrung wohl übereinstimmt. Beim Erhitzen bis zu + 121° geht hernach 1 Atom Wasser und ein einfaches

Atom NH^3 weg, so dass $2C^{26}H^{44}O^{12} + NH^3$ übrig bleibt. Die Elementar-Analyse dieser Verbindung gab $\frac{1}{2}$ Proc. Kohlenstoff und $\frac{1}{4}$ Proc. Wasserstoff zu viel.

Kane leitet diese Producte ursprünglich von der Roccelsäure ab, welcher er den Namen Roccellin gibt, weil sie nicht sauer reagirt. Die Zusammensetzung derselben berechnet er nach Liebig's Analyse zu $C^{26}H^{48}O^6$, was jedoch voraussetzt, dass sie $\frac{4}{5}$ Proc. Kohlenstoff mehr enthält, als Liebig gefunden hat, und dass der roccellsaure Kalk die weniger gewöhnliche Zusammensetzung von 2 Atomen Säure mit 3 Atomen Kalkerde haben müsste, wozu es nöthig ist, dass das Salz 15,9 Proc. Kalk enthält, anstatt 15,6, wie Heeren gefunden hat. Es ist jedoch kein Grund vorhanden zu vermuthen, dass Liebig sich um 0,84 von 1 Proc. Kohlenstoff bei einer einfachen Analyse versehen hätte, und ehe man Theorien auf so grosse Beobachtungsfehler von Liebig baut, müsste man wohl durch Versuche beweisen, dass sie begangen worden sind.

Wird die Roccellsäure $= C^{26}H^{48}O^6$ angenommen, so wird sie durch Verlust von 2 Atomen Wasser Erythrolein, von dem man dann annehmen kann, dass es durch Oxydation in Erythroleinsäure und Erythrolitmin verwandelt werde. Die Erklärung wäre einfach, wenn der Grund dazu richtig wäre.

Azolitmin ist ein dunkel rothbraunes Pulver ohne alle Merkmale von Krystallisation. Es ist wenig löslich in Wasser, unlöslich in Alkokol und in Aether, und gibt mit Alkalien leichtlösliche blaue Verbindungen. Seine Verbindung mit Azolitmin.

Ammoniak kann auf keinem bestimmten Verbindungspunkte erhalten werden. Mit Metallsalzen gibt es Fällungen, welche je nach dem ungleichen Oxydgehalt blau oder purpurfarben sind. Die Bleioxydverbindung fällt schön purpurroth nieder, wird aber während des Trocknens bei 121° blau: Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Für sich.			Bleioxydverbindg.			Zinnoxydulverbindg.		
	Gefund.	At.	Berechn.	Gef.	At.	Berechn.	Gef.	At.	Berechn.
Kohlenstoff	50,05	18	51,3	19,35	18	20,01	12,10	18	22,01
Wasserstoff	5,52	20	4,7	2,00	20	1,82	2,84	24	2,41
Stickstoff *) } Sauerstoff }	44,43	2 } 10 }	44,0	19,27	2 } 10 }	17,15	30,07	2 } 16 }	24,48
				Ṗb 59,38	3	61,02	Ṡn 45,99	4	47,10

$= C^{18}H^{20}N^{2}O^{10}$, verbunden mit 3 Atomen Bleioxyd und 4 Atomen Zinnoxydul, so wie in der letzten Verbindung mit 6 Atomen Wasser, die in der Wärme nicht ausgetrieben werden können, weil sich schon durchs Kochen mit Wasser die Farbe aus purpurroth in weissgrau verwandelt. Das Zinnoxydul verwandelt sich auf Kosten des Azolitmins in Oxyd, wodurch das Azolitmin gebleicht wird; aber dieses bekommt in der Luft seine Farbe wieder und man erhält eine Verbindung von Azolitmin mit Zinnoxyd.

Bei der Prüfung dieser Analysen erkennt man in allen eine constante und grosse Abweichung zwischen den Resultaten der Analysen und den Rechnungen, die 5 bis 6 Mal grösser ist, als ein Beobachtungsfehler in der Arbeit eines

*) Die Analysen gaben das Stickgas zum Kohlensäuregas = 1 : 17,6 und 1 : 18.

so geschickten Chemikers sein kann. Dies beweist, dass die Resultate der Berechnung nicht richtig sein können, und dass bei ihrer Aufstellung die Theorie für Metamorphosen die Aussagen der directen Versuche beherrschte. Es ist also klar, dass die berechnete Zusammensetzung als unzuverlässig angesehen werden muss.

Das *Spaniolitmin* ist ein sehr problematischer Körper. Das, was man nach der zu seiner Ausziehung vorhin angegebenen Methode erhält, ist gewöhnlich Azolitmin, oft ein Gemeng von beiden, und nur ein Mal wurde Spaniolitmin erhalten. Es kann nicht von Azolitmin getrennt werden, weil es diesem im Ansehen und in seinen Eigenschaften vollkommen ähnlich ist. Es ist hellroth, in Alkohol und in Aether unlöslich, in Wasser wenig und weniger löslich, als Azolitmin. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus: Spaniolitmin.

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	44,54	18	44,85
Wasserstoff	3,11	14	2,86
Sauerstoff	52,35	16	52,29.

Die Verbindungen, welche mit 3 Atomen Silberoxyd, so wie mit 5 und mit 12 Atomen Bleioxyd erhalten wurden, gaben bei ihrer Verbrennungsanalyse damit übereinstimmende Resultate. Die erstere Verbindung mit Bleioxyd ist purpurroth und wird durch neutrales essigsaures Bleioxyd gefällt; die letztere, gefällt durch basisches essigsaures Bleioxyd, ist azurblau und enthält 9 Atome Wasser, von denen sie bei + 82° 4 Atome und bei + 100° die übrigen 5 Atome verliert.

Wäre das Azolitmin $= C^{18}H^{20}N^{2}O^{10}$, so ent-

stände daraus das Spaniolitmin durch Verlust von N^2H^6 und durch Aufnahme von 6 Atomen Sauerstoff.

Kane gibt auch vorzugsweise die Formel $C^{26}H^{22}O^{23}$; dann kann das Spaniolitmin aus 1 Atom Erythrolitmin $= C^{26}H^{44}O^{12}$ gebildet werden, wenn dieses durch Oxydation auf Kosten der Luft die Hälfte seines Wasserstoffs verliert, während der Rest sich mit 11 Atomen Sauerstoff aus der Luft verbindet.

Aus dem, was ich jetzt aus dieser wichtigen Untersuchung angeführt habe, wird man wahrscheinlich einsehen, dass die Theorie für die Metamorphosen ihre schwächere Seite ist. Es kann auch nicht anders sein, denn sie ruht nur allein auf berechneten Wahrscheinlichkeiten und nicht auf gewissen Versuchen, den einen dieser Körper, unter genauer Bestimmung der Neben-Umstände, in einen anderen zu verwandeln. Sie setzt, mit Ausnahme von ein Paar Fällen, voraus, dass diese Metamorphosen nur durch Veränderung des Gehalts an Wasserstoff und Sauerstoff stattfinden, dass aber der Kohlenstoffgehalt derselbe bleibe. Aber wenn bei irgend einer von diesen Metamorphosen, wo dieses als nicht stattgefunden betrachtet wird, eine Bildung von Kohlensäure wirklich vor sich geht, so fällt die ganze Erklärung der Metamorphosen zusammen, und zieht man die Abweichung der Analysen von den berechneten Resultaten in Betracht, so sieht man leicht ein, dass sich dieses wahrscheinlich so verhält. Aber abgesehen von dem wahrscheinlich weniger Richtigen in einem Theil der Erklärungen der Metamorphosen, so hat diese Arbeit doch unsere

Kenntnisse von den Bestandtheilen der Flechten und der Farbenbildung daraus auf eine sehr aufklärende Weise bereichert.

Bleichung der Farbstoffe in der Orseille und im Lackmus.

Kane hat seine Versuche auch auf die Veränderungen ausgedehnt, welche diese Farbstoffe durch Schwefelwasserstoff, durch den Einfluss von leicht oxydirenden Körpern und durch Chlor erleiden.

Er zeigt zunächst, dass die natürliche Farbe derselben roth und nicht, wie man früher oft vermuthet hat, blau ist.

Wenn sie durch Schwefelwasserstoff farblos werden, so geschieht dies in Folge einer Verbindung derselben mit dem Schwefelwasserstoff, aber nicht durch Reduction, ganz so, wie die Farbe mehrerer Blumen durch schweflige Säure nur durch eine Verbindung damit gebleicht wird. Vermischt man eine blaue Lösung in Ammóniak mit Schwefelbarium oder Schwefelcalcium, so fällt eine blaue Verbindung der Erde mit der Farbe nieder, und in der Lösung bleibt Schwefelammonium. Setzt man aber Salzsäure hinzu, so dass das Schwefelmetall zersetzt wird, so wird die blaue Verbindung gebleicht und aufgelöst. Diese farblose Verbindung des Farbstoffs mit Schwefelwasserstoff kann nicht in fester Gestalt erhalten werden, weil der Schwefelwasserstoff weggeht und die Farbe wiederkommt.

Zersetzt man Azolitmin-Bleioxyd oder Beta-Orcein-Bleioxyd in Wasser durch Schwefelwasserstoff, so bleibt, wie vorhin schon angeführt wurde, der Farbstoff mit dem Schwefelblei vereinigt zurück. Wird aber die Schwefelwasserstoff enthaltende Flüssigkeit abgeschieden, so zieht kaustisches

Ammoniak den Farbstoff mit seiner natürlichen Farbe aus.

Vermischt man eine Lösung z. B. von Beta-orcein in Ammoniak, mit Salzsäure im Ueberschuss, so löst sich hineingestelltes Zink unter Entwickelung von Wasserstoffgas auf, und das Orcein wird farblos. Es ist natürlich, diese Entfärbung als eine Reduction des Orceins zu einem niedrigeren Oxydationsgrade zu betrachten. Aber so verhält es sich damit nicht. Das Orcein verbindet sich mit dem Wasserstoff in Statu nascenti, und die neue Verbindung ist farblos. Sie wird durch Zutritt der Luft auf die Weise zerstört, dass sich der Wasserstoff wieder oxydirt und das Orcein wieder hergestellt wird.

Wird die farblose Zinklösung mit Ammoniak vermischt, so fällt eine farblose Zinkoxyd-Verbindung nieder, welche schwierig zu waschen und zu trocknen ist, ohne dass sie roth wird, die aber, wenn es glückt, besteht aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	31,80	18	32,297
Wasserstoff	4,66	32	4,687
Stickstoff } Sauerstoff }	28,73	2 } 10 }	27,579
Zinkoxyd	34,81	3	35,437.

Kane hat den Zuschuss an Wasserstoff niedriger berechnet und die Atomen-Anzahl desselben nur zu 28 angenommen, wodurch aber seine Berechnung viel mehr von dem Resultate des Versuchs abweicht, als die hier angeführte, besonders in Rücksicht auf den Wasserstoff, von dem der Versuch nach seiner Rechnung 0,52 von

1 Procent zu viel gibt, und welcher, im Fall er vom Wasser herrührt, 4,16 Proc. Sauerstoff mehr voraussetzt, als die Rechnung aufnimmt. Es scheint also klar, dass die Verbindung aus $C^{18}H^{28}O^{8} + 3\dot{Z}n + 2\dot{H}$ bestand. Diese beiden Wasseratome lassen sich durch Erhitzung bis zu + 138° in einer sauerstofffreien Atmosphäre austreiben, und 100 Th. von der Verbindung geben dabei 5,48 Proc. Wasser.

Nach Kane's Formel wäre das farblose Betaorcein $= C^{18}H^{24}O^{8}$; das gefärbte ist, wie wir gesehen haben, $= C^{18}H^{20}O^{8}$.

Fände bei diesen Versuchen eine Reduction statt, so ist es klar, dass die erste Einwirkung des Zinks in der Reduction desselben zu Alphaorcein ohne Veränderung der Farbe bestehen würde, die hernach weiter zu einem noch geringeren Sauerstoffgehalt ginge. Daher wurde Betaorcein zu dem Versuch gewählt, weil damit das Hauptresultat, nämlich eine vergrösserte Anzahl von Wasserstoffatomen, anstatt einer verminderten Anzahl von Sauerstoffatomen, so deutlich in die Augen fällt.

Er hat auch Analysen von der Zinnverbindung gemacht, welche ich hier übergehe, da sie zu demselben Resultate führen, welches aus dem Vorhergehenden ganz hinreichend bestätigt zu sein scheint, und welches auch für den wirklichen Wasserstoff-Zuschuss noch als unsicher angesehen werden kann, ob nämlich 8 oder 4 Atome Wasserstoff aufgenommen worden sind. Für 8 Atome spricht der Wasserstoffgehalt nach der Analyse. Aber da der Gesammtgehalt von Sauerstoff und Stickstoff nach dem Versuche um 1,15 Procent

grösser ist, als nach der Rechnung, so wäre es wohl möglich, dass die richtige Formel $= C^{18} H^{26} N^{2} O^{8}$ wäre.

Kane schlägt vor, die farblosen Verbindungen durch Hinzufügung von *leuko* (von λευκος, weiss) vor die Namen zu benennen, z. B. Leukorcein, was jedoch, z. B. beim Leuko-Erythrolitmin, für den etwas sonderbar klingt, welcher mit dem Griechischen bekannt ist.

Flechtenfarben mit Chlor. Betaorcein, Azolitmin und Erythrolitmin verbinden sich mit Chlor, ohne dass durch dieses einer von ihren Bestandtheilen abgeschieden wird. Diese Verbindungen bilden sich, wenn man jene Körper in Wasser vertheilt und dann Chlorgas einleitet. Sie werden durch dieses gebleicht. Das Betaorcein wird braungelb, und er nennt es dann *Chlororcein*. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und in Aether, so wie auch in Ammoniak. Aus dem letzteren wird es durch Säuren etwas verändert gefällt. Die Ammoniaklösung gibt mit Metalloxydsalzen eigenthümliche Fällungen. Nach einer Analyse besteht das Chlororcein aus $C^{18}H^{20}O^{8}Cl^{4}$. Bei der Auflösung desselben in kaustischem Kali scheint die Hälfte des Chlors davon abzugehen, und in dem, was Säuren aus der Lösung fällten, wurden 41,51 Kohlenstoff, 4,33 Wasserstoff und 13,15 Chlor gefunden, der Rest Stickstoff und Sauerstoff, was $C^{18}H^{20}O^{8}Cl^{2} + 2\dot{H}$ auszuweisen scheint.

Das *Chlorazolitmin* ist gelb, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und in Aether, so wie auch in Alkali, woraus es durch Säuren unverändert gefällt wird. Mit Metalloxyden geht es

Verbindungen ein. Nach der Analyse besteht es aus $C^{18}H^{20}N^{2}O^{10}Cl^{2}$, aber mit denselben Abweichungen des berechneten Resultats von dem gefundenen, welche ich schon beim Azolitmin angemerkt habe. Das *Chlorerythrolitmin* ist ein lederfarbener Körper, der sich im Uebrigen wie die vorhergehenden verhält. Das Resultat der Verbrennungsanalyse stimmt so genügend mit $C^{52}H^{88}O^{19}Cl^{2}$ überein, als man erwarten kann. Dabei haben 2 Atome Erythrolitmin 5 Atome Sauerstoff verloren und 1 Doppelatom Chlor aufgenommen. Wozu dieser Sauerstoff verwandt worden ist, ersieht man nicht aus den Versuchen.

Ueber das Lackmus ist auch eine Arbeit von Gélis *) mitgetheilt worden. Derselbe hat dieselben sauren Körper daraus abgeschieden, wie Kane, aber er führt darüber nicht mehr an, als die am meisten in die Augen fallenden Eigenschaften derselben. Was seine Arbeit eigentlich aufklärt, besteht in der Nachweisung, woraus Lackmus gemacht wird. Bekanntlich kommt es im Handel von zweierlei Arten vor, entweder von Lappen eingesogen, oder in kleinen Würfeln. Die erstere, das Tournesol en drapeaux, ist kein Lackmus, sondern eine durch Ammoniak gebläuete Pflanzenfarbe, die von Croton tinctorium abstammt. Sie besitzt nicht die Eigenschaften der Lackmusfarbe und ist als Reagens auf Säuren untauglich.

Die andere in Würfeln wird aus derselben Flechte hervorgebracht, welche Orseille liefert, nämlich Roccella tinctoria, aber sie kann auch aus mehreren nahe verwandten Flechten darge-

---

*) Journ. de Pharm. XXVII, 477.

stellt werden. Gélis hat sie aus Roccella fusiformis, Parella pallescens und Isidium corallinum hervorgebracht. Die Roccella tinctoria liefert mit Kalkhydrat und Harn, oder auch mit kohlensaurem Ammoniak und Harn nur Orseille; aber setzt man noch kohlensaures Kali oder Natron hinzu, so geht nach 5 Wochen, oder nach derselben Zeit, welche zur Bildung der Orseille erforderlich ist, die Metamorphose vor sich, durch welche die Bestandtheile der Flechte in die Farbstoffe des Lackmus verwandelt werden.

Indigo. Metamorphosen desselben durch Kalihydrat.

Ich erwähnte im letzten Jahresberichte, S. 373, der Versuche von Fritzsche über die Metamorphose des Indigo's durch Behandlung mit einer concentrirten Lauge von Kalihydrat. Diese Versuche sind weiter fortgesetzt worden *). Man erhitzt eine so concentrirte Lösung von Kali, dass sie $+150^{\circ}$ annehmen kann, bis zum Kochen, und rührt in dieselbe bei dieser Temperatur kleine Portionen von fein vertheiltem Indigblau ein, so dass erst dann eine neue hinzukommt wenn die erstere ihre blaue Farbe verloren hat; man fährt damit fort, bis sich kleine Krystalle abzuscheiden anfangen. Dann lässt man die Flüssigkeit erkalten. Bei dieser Operation werden keine flüchtige Stoffe gebildet, aber es entstehen aus dem Indigo zwei Producte, eine Säure, die sich mit dem Kali verbindet, und ein anderer brauner Körper, aus dem sich in der Luft wieder Indigblau bildet, und welcher darin theils eingemengt, theils mit Kali verbunden ist. Dann giesst man Wasser auf die erstarrte Masse und setzt

*) Ann. der Ch. u. Pharm. XXXIX, 76.

eine Säure zu, so dass das Kali möglichst genau gesättigt wird. Dadurch entsteht ein blaugrüner Niederschlag, den man abfiltrirt, wobei eine goldgelbe Flüssigkeit durch das Filtrum geht. Uebersättigt man diese Flüssigkeit mit Salzsäure, so entsteht ein rothbrauner, voluminöser Niederschlag, der eine eigenthümliche Säure ist, welche Fritzsche *Chrysanilsäure* nennt. Man erhält mehr von dieser Säure, ungefähr $\frac{1}{5}$ vom Gewicht des Indigblau's, wenn man vor dem Zusetzen desselben so viel chlorsaures Kali in dem geschmolzenen Kali auflöst, als dieses auflösen kann. Dann entsteht sehr wenig von dem Körper, aus dem sich wieder Indigo bildet. Die Säure wird mit Wasser ausgewaschen, mit vielem Wasser angerührt, dem man unter Umrühren kleine Mengen Kalihydrat zusetzt, und dieses Zusetzen so lange fortgesetzt, bis die Flüssigkeit eine rein goldgelbe Farbe erhalten hat. Durch zuviel Kali bekommt sie einen Stich ins Grüne, was sorgfältig vermieden werden muss. Sie wird von dem Ungelösten abfiltrirt und aufs Neue mit Salzsäure gefällt, die nun reine Chrysanilsäure liefert, in Gestalt eines rothbraunen Pulvers, welches dem Kermes höchst ähnlich ist, und dessen Farbe um so heller wird, ein je grösserer Ueberschuss von Salzsäure sich in der Flüssigkeit befindet. Der Niederschlag wird wohl ausgewaschen und getrocknet, wobei er zu einer formlosen dunkelbraunen Masse zusammenschrumpft, die sich leicht zu einem Pulver reiben lässt, dessen Farbe heller rothbraun ist; einige Male ist sie beim Trocknen grünlich geworden, was wohl eine fremde Einmengung anzudeuten scheint.

Chrysanilsäure.

Die Säure ist wenig löslich in Wasser, welches davon aber eine hellgelbe Farbe annimmt. Sie löst sich dagegen leichter in wasserhaltigem Alkohol, der damit eine rothgelbe Auflösung bildet. Ein Gemenge von gleichen Theilen Wasser und Alkohol setzt, wenn man es siedend mit Chrysanilsäure gesättigt und dann siedend filtrirt hat, beim Erkalten den grössten Theil der Säure in kleinen sternförmigen Gruppen von mikroscopischen Krystallnadeln ab. In Alkali löst sie sich mit gelber Farbe. Ein Ueberschuss von Alkali verursacht darin eine allmälig fortschreitende Metamorphose, die Farbe der Flüssigkeit wird grünlich, und ihre Oberfläche bedeckt sich mit einer Haut von blauer Farbe, die dem Indigblau ähnlich ist. Mit Metallsalzen gibt das chrysanilsaure Kali gefärbte Fällungen; die mit Bleioxyd und mit Zinkoxyd sind schön roth. Man bekommt sie selbst krystallinisch, wenn sie mit chrysanilsaurem Kali aus einer siedenden Lösung des Metalloxyds in überschüssiger Essigsäure gefällt werden.

Die Verhältnisse und die Zusammensetzung dieser Säure sind noch nicht studirt worden. Nach noch nicht völlig ausgeführten Analysen hat Fritzsche als wahrscheinlich angegeben, dass die Säure $= \dot{H} + C^{28}H^{20}N^{4}O^{5}$ ist, und dass das Wasseratom bei der Sättigung der Säure gegen $\dot{R}$ gewechselt wird. Aus dieser Chrysanilsäure kann eine andere Säure auf zweierlei Weise hervorgebracht werden. 1) Nachdem man auf die vorhin angeführte Weise das Kalihydrat bei $+150^{0}$ mit Indigblau zusammengeschmolzen hat, löst man die erkaltete Masse in Alkohol und filtrirt. Die

Anthranilsäure.

Lösung setzt im Anfange sehr häufig wiederhergestelltes Indigblau in kleinen, dünnen, vierseitigen Blättern ab. Man lässt diese grüne Alkohollösung so lange der Luft ausgesetzt stehen, bis ihre grüne Farbe in eine hellbraune übergegangen ist. Dann fällt man den Kaliüberschuss daraus mit Kohlensäuregas, und destillirt die filtrirte Flüssigkeit bis zur Entfernung des Alkohols, und concentrirt den Rückstand durch Verdunstung, bis er beim Erkalten eine Menge von blättrigen Krystallen liefert, die ein Kalisalz der neuen Säure sind, welche Fritzsche *Anthranilsäure* nennt. Man lässt die Mutterlauge abtropfen und hernach von Löschpapier einsaugen, löst das Salz in der möglichst kleinen Quantität Wasser auf und tropft in diese Lösung Salzsäure. Im ersten Anfange wird die Flüssigkeit milchig von einem in feinen Tropfen ausgeschiedenen Liquidum, welches Fritzsche für Anthranilsäure in flüssiger Form hält, aber dies hört bald auf und die Anthranilsäure fällt dann in Gestalt eines reichlichen, krystallinischen Pulvers nieder.

2) Man kocht die Chrysanilsäure mit einer verdünnten Mineralsäure bis zur völligen Auflösung. Diese ist dann blutroth und setzt beim Erkalten ein Gewebe von feinen, schwarzblauen Nadeln ab, die ein bis jetzt unbekannter Körper sind, und von denen sehr wenig in der Flüssigkeit zurückbleibt, die dann die Anthranilsäure in der Mineralsäure aufgelöst enthält. Dann löst man schwefelsaures Zinkoxyd in der Flüssigkeit im Ueberschuss auf, und fügt Ammoniak mit der Vorsicht hinzu, dass davon nicht mehr hinzukommt, als zur Sättigung der freien Säure erfor-

derlich ist; dadurch fällt anthranilsaures Zinkoxyd in Gestalt eines gelblichen Mehls nieder, welches schwer zu Boden sinkt und sich leicht auswaschen lässt. Das Zinksalz wird warm durch Schwefelsäure in Alkohol zersetzt, worin sich das schwefelsaure Zinkoxyd nicht auflöst. Beim Erkalten oder Verdunsten des Alkohols setzt sich die Säure daraus in blättrigen Krystallen ab.

Diese Säure hat folgende Eigenschaften: Sie krystallisirt in Blättern, fällt aber aus ihren Salzen in Gestalt eines sandigen Pulvers nieder. Sie ist farblos, schmeckt süsslich, was sie auch ihren Salzen mittheilt, schmilzt bei + 135° und lässt sich in dieser Temperatur zu einem feinen Krystallmehl sublimiren. In stärkerer Hitze geräth sie ins Sieden und wird zersetzt in Anilin und Kohlensäure. (Daher ihr Name von Anil und ανθραξ, Kohle). In kaltem Wasser ist sie so schwer löslich, dass sie ohne grossen Verlust damit ausgewaschen werden kann, aber in siedendem Wasser ist sie viel löslicher und sie krystallisirt daraus beim Erkalten in Schuppen. In Alkohol und in Aether ist sie leicht löslich. Aus Alkohol schiesst sie in grossen Blättern an. Mit Alkalien bildet sie leicht lösliche, krystallisirende Salze. Ihr Kalisalz gibt mit den Salzen von Zink, Blei, Kupfer und Silber krystallinische Fällungen. Das Silbersalz kann nach der Auflösung in Ammoniak krystallisirt erhalten werden.

Die Säure und das Silbersalz derselben wurden auf folgende Weise zusammengesetzt gefunden:

	Die Säure.			Das Silbersalz.		
	Gefund.	At.	Berechn.	Gefund.	At.	Berechn.
Kohlenstoff	61,63	14	61,69	34,97	14	34,81
Wasserstoff	5,09	14	5,03	2,54	12	2,44
Stickstoff	10,94	2	10,21	5,90	2	5,76
Sauerstoff	22,34	4	23,07	9,03	3	9,76
			$\dot{Ag}$	47,56	1	47,23.

Die Säure ist also $= \dot{H} + C^{14}H^{12}N^2O^3$, und in ihren Salzen wird das $\dot{H}$ durch $\dot{R}$ ersetzt. Die Säure ist im wasserhaltigen Zustande vollkommen procentisch so zusammengesetzt, wie Deville's Protonitrobenzoën, S. 360, mit dem sie also metamerisch ist. Sie kann eine gepaarte Benzoësäure sein, worin der Paarling Amid ist $= \overline{N}\overline{H}^2 + C^{14}H^{10}O^3$.

Wenn sie sich bei der trocknen Destillation in Kohlensäure und in Anilin zersetzt, so entstehen aus 1 Atom Anthranilsäure 1 Atom Anilin $= C^{12}H^{14}N^2$ und $2\ddot{C}$, womit auch die bei Fritzsche's Versuche erhaltenen relativen Quantitäten derselben übereinstimmten. Die anthranilsauren Salze geben bei der trocknen Destillation zwar Anilin, aber auch andere Producte. Ich bin überzeugt, dass die beste Bereitungsmethode des Anilins in grösserer Menge darin bestehen wird, dass man die Anthranilsäure mit einem Ueberschuss von Baryterde oder Kalkerdehydrat destillirt, indem dies ohne Zweifel auch die Entstehungsweise des Anilins bei der im Jahresb. 1842 S. 373, angegebenen Methode ist.

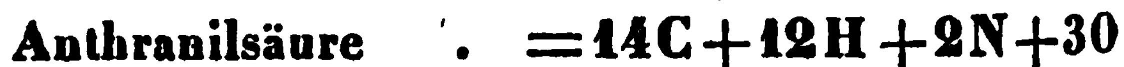
Fritzsche hat die schwarzblauen Krystalle, welche bei der Zersetzung der Chrysanilsäure durch Kochen mit einer Mineralsäure erhalten

werden, nicht vollständig analysirt, aber er hat gefunden, dass sie 66,85 Proc. Kohlenstoff und 3,95 Proc. Wasserstoff enthalten, was $C^{14}H^{10}$ entspricht, und daraus schliesst er, dass sich die wasserhaltige Chrysanilsäure gerade auf in diesen Körper und in Anthranilsäure theile. Zieht man von

1 Atom wasserhaltiger Chrysanilsäure . $=28C+22H+4N+6O$



1 Atom wasserfreie Anthranilsäure . $=14C+12H+2N+3O$



ab, so bleiben übrig $=14C+10H+2N+3O$, welches dann die Zusammensetzung des schwarzblauen, krystallisirenden Körpers sein würde.

Dieser Körper löst sich im frisch bereiteten Zustande in Alkohol mit tief purpurrother Farbe auf, ist er aber ein Mal trocken gewesen, so hat die Lösung eine rothbraune Farbe. Beide Lösungen verändern sich bald in der Luft. Mit Alkalien bildet dieser Körper wieder viel Indigblau. Es sieht beinahe aus, als bestände die Veränderung, welche dieser Körper beim Trocknen erleidet, in einer anfangenden Verwandlung in Indigblau.

Chrysanilsäure und Anthranilsäure, Versuche darüber von Liebig.

Liebig *) hat Fritzsche's Versuche und Verfahren zur Bereitung dieser Säuren wiederholt, und zwar in folgender Art: 1 Theil fein geriebenes Indigblau wurde im Sieden mit 10 Theilen von einer Kalilauge behandelt, welche 1,35 specif. Gewicht hatte. Das Indigblau löste sich schnell und ohne Gasentwickelung auf, und die

*) Ann. der Ch. u. Pharm. XXXIX, 91.

Lauge bekam eine orangerothe Farbe. Aber ein Theil von dem Indigblau bildete sandähnliche Körner, die sich im Innern lange Zeit erhielten, und zu deren Auflösung ein fortgesetztes Kochen angewandt wurde, während man das dabei verdunstende Wasser von Zeit zu Zeit ersetzte. Zuletzt erhielt man eine syrupdicke, rothgelbe Auflösung, die beim Erkalten einen krystallinischen Brei bildete.

Dieser Brei löste sich in Wasser ohne Rückstand auf, die Lösung bekam in Berührung mit Luft an der Oberfläche eine Haut von Indigblau, und setzte dasselbe krystallinisch ab. Wurde sie dagegen sogleich mit Schwefelsäure übersättigt, so erstarrte sie zu einem gallertartigen Brei von Chrysanilsäure, welche sich abschied. Diese bildet nach dem Auswaschen, wie Fritzsche angegeben hat, ein hell kermesbraunes Pulver, welches, wenn man es mit Wasser kocht, zu einer harzähnlichen Masse von dunkelbrauner Farbe zusammenbackt, welche keine saure Eigenschaften hat und sich leicht pulverisiren lässt. Gegen Alkohol, Aether und Alkalien verhält sie sich im Uebrigen ganz so, wie Fritzsche angegeben hat, und man erhält sie, aus den ersteren durch Verdunstung und aus den letzteren durch Sättigung mit einer Säure.

Will man aber Anthranilsäure erhalten, so wartet man die Auflösung des ganzen Quantums von Indigblau nicht ab, sondern man setzt, wenn noch etwas davon ungelöst vorhanden ist, kleine Portionen feingeriebenen Braunsteins unter fortwährendem Umrühren hinzu, und lässt die Masse, sobald eine davon genommene kleine Probe nach der Auflösung in Wasser an der Luft nicht mehr

blau wird, erkalten. Dann löst man sie in Wasser, filtrirt, verdünnt die Lösung mit vielem siedenden Wasser und übersättigt sie mit Schwefelsäure, welche eine graubraune Substanz ausfällt, worauf man sie sogleich filtrirt, die freie Säure in dem Durchgegangenen so genau wie möglich mit Kali sättigt, und bis zur Trockne verdunstet. Der Rückstand ist nun ein Gemenge von schwefelsaurem und anthranilsaurem Kali, woraus das letztere mit kaltem Wasser ausgezogen werden kann, aber am besten mit Alkohol, der von dem schwefelsaurem Salze nichts auflöst.

Der Alkohol wird verdunstet, das zurückbleibende Salz in Wasser aufgelöst, die Lösung mit Essigsäure im Ueberschuss versetzt, und 24 Stunden lang stehen gelassen, während welcher Zeit die Anthranilsäure in orangegelben Krystallen anschiesst. Diese kocht man mit 15 Theilen Wasser, worin sie sich auflösen, und vermischt dann die Lösung mit Kalkmilch im Ueberschuss, bis sie alkalisch reagirt, worauf man sie siedend filtrirt und verdunstet. Ist die Flüssigkeit gelb, so muss sie mit Blutlaugenkohle gekocht werden, welche die Farbe wegnimmt. Beim Erkalten schiesst das Salz in klaren rhomboëdischen Krystallen an.

Aus diesem Kalksalz erhält man die Säure, wenn man es in siedendem Wasser auflöst und die Lösung mit Essigsäure vermischt. Beim Erkalten schiesst die Säure in halbzollangen, gelblichen, durchsichtigen, regelmässig gebildeten Blättern an, die viel Glanz besitzen. Aus einer kalten Lösung des Salzes schiesst nach dem Vermischen mit Essigsäure die Säure in feinen, weis-

sen, dünnen, 4 und 6 seitigen Nadeln an. Aber in beiden Fällen geht der Abscheidung der Säure keine milchige Trübung voran, welche Liebig einer fremden Einmengung zuschreibt, welche durch die Blutlaugenkohle abgeschieden worden ist. Sie lässt sich in gelinder Wärme unverändert sublimiren in glänzenden, weissen Blättern, die der Benzoësäure ähnlich sind. Sie schmilzt leicht und erstarrt beim Erkalten zu einer gelblichen, krystallinischen Masse.

Das Kalksalz ist schwer löslich in kaltem Wasser, aber viel leichter in warmem. Das Silbersalz ist löslich in einer grösseren Portion siedenden Wassers, woraus es beim Erkalten in feinen, farblosen, glänzenden Schuppen anschiesst, die nach dem Trocknen fast Metallglanz haben.

Liebig hat die Richtigkeit von Fritzsche's Analyse des anthranilsauren Silberoxyds, so wie auch die Zersetzung der Säure in Anilin und in Kohlensäure durch trockne Destillation bestätigt, und hat gefunden, dass dieses am besten und mit der geringsten Einmengung von sublimirter Säure glückt, wenn man sie mit der doppelten Gewichtsmenge Glaspulver vermischt. Das Anilin enthält jedoch immer eine Portion von unveränderter Säure, von welcher es durch Umsublimirung getrennt werden muss.

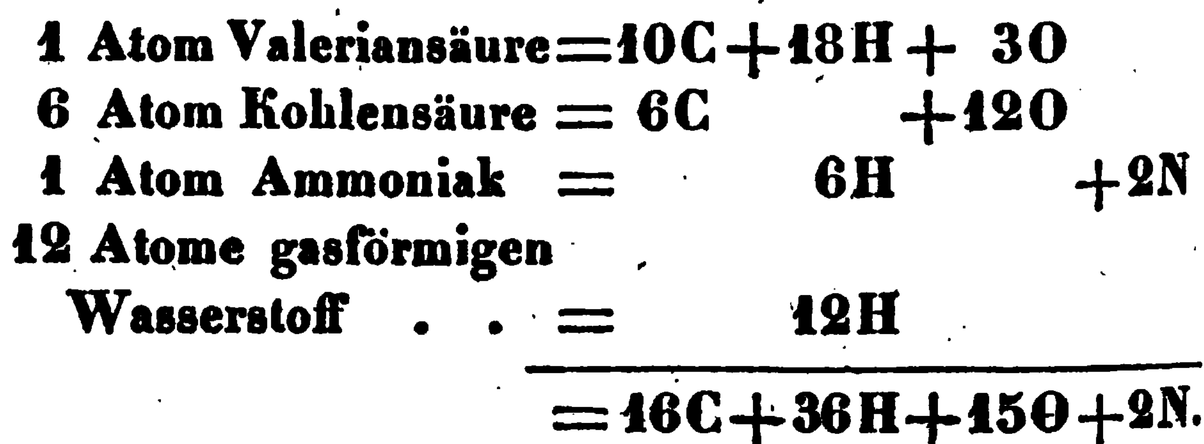
Der Indigo gibt Valeriansäure.

Gerhardt*) hat angegeben, dass wenn man festes Kalihydrat schmilzt und kleine Quantitäten Indigo (ob dieser reines Indigblau oder nur gewöhnlicher Indigo sein soll, ist nicht angegeben worden) einträgt, so löst sich derselbe unter star-

*) L'Institut. Nr. 397. p. 262.

ker Entwickelung von Wasserstoffgas und von Ammoniak auf, und man erhält valeriansaures Kali, welches bei der Destillation mit Schwefelsäure eine Menge Valeriansäure liefert, so dass dieses die am wenigsten kostbare und am schnellsten ausführbare Bereitungsmethode dieser Säure ist. Es ist klar, dass diese Metamorphose durch die höhere Temperatur und den geringeren Wassergehalt in dem festen Kali bedingt wird.

Aus 1 Atom Indigo $= C^{16}H^{10}N^{2}O^{2}$ und 13 Atomen Wasser, die zusammen $16C + 36H + 2N + 15O$ betragen, erhält man:



1 Atom Valeriansäure	=	10C	+ 18H	+ 3O	
6 Atom Kohlensäure	=	6C		+ 12O	
1 Atom Ammoniak	=		6H		+ 2N
12 Atome gasförmigen Wasserstoff . .	=		12H		
	=	16C	+ 36H	+ 15O	+ 2N.

Zusammensetzung des Indigo's und einige Producte der Metamorphose desselben, von Dumas.

Dumas *) hat eine Revision der Versuche über die Zusammensetzung des Indigo's vorgenommen, und sie mit einigen neuen Versuchen begleitet.

Er erhielt das reine Indigblau theils durch Sublimation, theils durch sogenannte Reduction und Wiederoxydation des Indigo's

Die Sublimation lässt sich nicht auf eine andere als auf die gewöhnliche Weise ausführen, nach welcher man nämlich die Krystalle davon sich auf noch nicht sublimirten Indigo absetzen lässt, sie von Zeit zu Zeit abnimmt, von dem unsublimirten trennt und durch Kochen mit Alkohol von

*) Ann. de Ch. et de Phys. II, 204.

Indigroth befreit. Es glückte ihm nicht, sie in einem verschlossenen Gefäss in einem Strom von Kohlensäuregas oder Wasserstoffgas zu sublimiren.

Der regenerirte Indigo wurde auf die gewöhnliche Weise bereitet, aber es wurde bemerkt, dass sich während der Auflösung des Indigo's mit Kalk und schwefelsaurem Eisenoxydul, durch Einwirkung der organischen Materien auf den Gyps Schwefelcalcium bildet, so dass das wiedergebildete Indigblau mit Schwefel vermischt erhalten wird. Es muss deshalb mit Alkohol ausgekocht, darauf mit Schwefelkohlenstoff behandelt und dieser zuletzt mit Alkohol wieder ausgewaschen werden. Sublimirter und regenerirter Indigo geben bei der Verbrennungsanalyse gleiche Resultate. Nachdem ihm Erdmann's Formel $= C^{32}H^{20}N^{4}O^{5}$, welche von Marchand bestätigt worden ist, bekannt geworden war, machte er 4 neue Verbrennungsanalysen des Indigo's, und bekam niemals einen grösseren Kohlenstoffgehalt, nach dem alten Atomgewicht, als 73,5 Procent. Er findet daher keinen Grund, seine Formel $= C^{16}H^{10}N^{2}O^{2}$ zu verändern, nach welcher der Indigo aus 73,58 Kohlenstoff, 3,76 Wasserstoff, 10,4 Stickstoff und 12,02 Sauerstoff besteht. (Vergl. Jahresb. 1839, S. 293), was die richtige Zusammensetzung des Indigo's sein müsse. Erdmann *) hat darauf seine Analyse wiederholt und die Richtigkeit von Dumas's Formel anerkannt.

Der farblose, sogenannte reducirte Indigo wurde auf folgende Weise bereitet: Die Auflösung des Reducirter Indigo.

*) Journ. f. pract. Ch. XXIV, 3.

Indigo's mit Kalk und Eisenvitriol wurde in einem aufrechtstehenden, 100 Liter oder etwas mehr als 30 Kannen fassenden, und an beiden Enden mit einem Boden versehenen Fass vorgenommen. Der obere Boden war mit einem Loch versehen, welches mit einem guten Kork verschlossen werden konnte, und durch welches die Masse von Zeit zu Zeit umgerührt wurde. Nach 48 Stunden liess man das Klare durch einen vorher mit siedendem Wasser gefüllten Heber in Flaschen abfliessen, die vorher mit Kohlensäuregas gefüllt worden waren. Die Flaschen wurden fast ganz angefüllt, so dass die zur Fällung nöthige und durch Auskochen von Luft wohl befreite Salzsäure sie bis an die Oeffnung des Halses anfüllte, dann mit einem Glasstöpsel so verschlossen, dass keine Luft mit eingeschlossen wurde, und nun in gekochtes und erkaltetes Wasser so eingesetzt, dass dasselbe über dem Stöpsel stand, ohne welche Vorsicht das Wasser zwischen diesem und dem Halse der Flaschen ein Canal für die Luft wird, welche auf den farblosen Indigo einwirkt. Nach Verlauf von einigen Tagen hat sich der Niederschlag gesammelt und dann ist er weniger empfindlich für die Einwirkung des Sauerstoffs geworden, als er es sogleich nach der Fällung ist. Dann wurde das Klare abgegossen und die weisse ins Graue fallende Masse mit kaltem luftfreien Wasser gewaschen, was leicht und schnell auszuführen ist, ohne dass, auch in der Luft, eine bemerkenswerthe Oxydation stattfindet. Darauf wurde die Masse ausgepresst und im luftleeren Raume über Schwefelsäure ausgetrocknet. Wenn sie wieder herausgenommen werden soll,

so darf man keine Luft in den Recipienten lassen, weil sich die Masse sonst erhitzen und blau werden würde. Lässt man dagegen reines Kohlensäuregas hinein, so wechselt sich dieses nachher langsam mit Luft aus ohne Wärme-Entwickelung. Bei der Analyse wurde nur der Kohlenstoff und Wasserstoff bestimmt.

	Gefunden.			Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	73,09	72,79	73,31	16	73,03
Wasserstoff	4,87	4,58	4,80	12	4,47
Stickstoff				2	10,56
Sauerstoff				2	11,94.

Es ist also klar, dass der Sauerstoffgehalt unverändert geblieben ist, während sich der Wasserstoffgehalt vermehrt hat. Dieses Resultat ist von derselben Art, wie die Bleichung des Orceins durch Reduction. Aber diese Idee gehört Dumas an, der sie schon vor mehreren Jahren für den Indigo aussprach (Jahresb. 1839, S. 297). Aus Gründen, die weiter unten angeführt werden sollen, schlage ich dafür den Namen *Isaténoxydul* vor.

Indigschwefelsäure.

Dumas hat das indigschwefelsaure Kali und die indigschwefelsaure Baryterde in der Modification analysirt, welche in Alkohol und in einer Lösung von essigsaurem Kali unlöslich ist. Es wurde alle Sorgfalt angewandt, um diese Salze rein zu erhalten, was sehr schwierig ist, was aber hier geglückt zu sein scheint. Das Kalisalz wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	38,6	16	38,94
Wasserstoff	1,9	8	1,59
Stickstoff	5,6	2	5,63
Sauerstoff	3,0	1	3,12
Schwefelsäure	16,0	1	15,94
Schwefelsaurem Kali	34,9	1	34,78.

Die Zusammensetzung des Barytsalzes war entsprechend. Dumas drückt die Zusammensetzung durch $C^{16}H^{8}N^{2}O\dddot{S} + \dot{K}\dddot{S}$ aus.

Es würde also ein Doppelsalz von einem schwefelsauren organischen Oxyd mit schwefelsaurem Kali sein, und hiernach von ähnlicher Zusammensetzung, wie schwefelsaures Aethyloxyd - Kali, oder wie isäthionsaures Kali.

Man kann allerdings nicht a priori bestimmen, dass eine so tiefe Veränderung in der Zusammensetzung des Indigo's, wie der Verlust von 1 Aequivalent sowohl von Wasserstoff als auch von Sauerstoff ist, nicht zur Veränderung der Farbe der Verbindung beitragen sollte, und dies um so viel weniger, da das Indigblau wirklich $C^{16}H^{8}N^{2}O + \dot{H}$, und das $\dot{H}$ durch $\dddot{S}$ ersetzt sein kann, wo es ganz klar wäre, dass die Indigschwefelsäure das Indigblau ganz unverändert enthielte, verbunden mit Schwefelsäure, anstatt mit Wasser; aber es gibt ein anderes Merkmahl bei dieser Art von Verbindungen, welches auch Gewicht hat, und welches darin besteht, dass die organische Base durch eine im Ueberschuss angewandte stärkere Base ausgetrieben und dabei gewöhnlich gleichzeitig zu dem Körper metamorphosirt wird, aus dem sie durch die Einwirkung der Schwefelsäure gebildet worden ist. Dies findet aber hier nicht statt, der Indigo wird metamorphosirt, wenn ein Ueberschuss von Kali hinzukommt, und verschiedene gepaarte Schwefelsäuren, eine nach der anderen hervorgebracht werden, wie ich in der letzten deutschen Auflage meines Lehrbuchs gezeigt habe. Diese Zusammensetzungsart kann also vielleicht

nicht die richtige sein. Es gibt noch eine andere, welche viele Analogien für sich hat, in welcher ein organisches Oxyd mit 2 Atomen Sauerstoff, verbunden mit 1 Atom Schwefel und 2 Atomen Sauerstoff, den Paarling ausmacht. Nach dieser Analogie wäre die Zusammensetzung der Säure $= C^{16}H^{8}O^{2}\ddot{S} + \dot{H}\ddot{S}$. Welche die richtige ist, kan inzwischen nicht mit Sicherheit entschieden werden.

Die Analyse der Purpurschwefelsäure hat ein weniger befriedigendes Resultat gegeben. Er analysirte sie nach dem Trocknen bei + 200° und fand sie zusammengesetzt aus:

	Gefunden.		Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	54,7	55,4	32	56,5
Wasserstoff	3,0	3,0	20	2,9
Stickstoff	—	—	4	8,1
Sauerstoff	—	—	4	9,4
Schwefelsäure	24,2	24,2	2	23,1.

Dumas nimmt an, dass sich hier 2 Atome Indigblau mit 2 Atomen Schwefelsäure verbunden hätten, von denen das eine Atom sein Vermögen behalten habe, von Basen gesättigt zu werden. Aber dabei hat er übersehen, dass dieses Atom Schwefelsäure in der analysirten Säure nicht wasserfrei sein konnte, und dass also in derselben 1 Atom Wasser enthalten ist, wodurch das Resultat in $C^{32}H^{18}N^{4}O^{5}\ddot{S} + \dot{H}\ddot{S}$ verändert wird. Es ist zwecklos, in weitere Betrachtungen darüber einzugehen, da die Analyse 1 Procent Kohlenstoff weniger gegeben hat, als die Rechnung verlangt.

Dumas hat ferner die Indigsalpetersäure oder Indigsalpetersäure.

die Anilsalpetersäure analysirt, welche er *Acide anilique* nennt, und über deren Zusammensetzung die Angaben so verschieden waren. Er analysirte sowohl die Säure, als auch ihr Ammoniaksalz und ihr Silbersalz:

	Die Säure.			Das Silbersalz.		
	Gefund.	At.	Berechn.	Gefund.	At.	Berechn.
Kohlenstoff	46,21	14	46,40	29,22	14	29,35
Wasserstoff	2,66	10	2,70	1,56	8	1,37
Stickstoff	7,78	2	7,66	32,49	2	4,85
Sauerstoff	43,35	10	43,24		10	27,40
			Ág	36,73	1	37,03.

Diese krystallisirte Säure ist also $= \dot{H} + C^{14}H^{8}N^{2}O^{9}$, worin das $\dot{H}$ gegen $\dot{R}$ ausgewechselt werden kann. Dumas scheint nicht die Eigenschaft der Salze dieser Säure berücksichtigt zu haben, beim Erhitzen eine Art schwacher, aber rascher Verbrennung zu erleiden, welche ausweist, dass die Säure eine gepaarte Salpetersäure ist. Ihre richtige Zusammensetzung wird dann $= \dot{H} + C^{14}H^{8}O^{4}\dddot{N}$, und ihre Sättigungscapacität entspricht der darin enthaltenen Salpetersäure.

Die Schwierigkeiten, welche sich bei den früheren Untersuchungen von Liebig und Buff (Jahresb. 1829, S. 281, und 1830, S. 246) darboten, bestanden vorzüglich in den verschiedenen Bleioxydverbindungen, welche diese Säure hervorzubringen schien. Dumas hat gezeigt, dass das Bleisalz, welches in der Kälte aus einer neutralen Lösung von salpetersaurem Bleioxyd niederfällt, 1 Atom chemisch gebundenes Wasser enthält, und neutrales anilsalpetersaures Bleioxyd ist. Das Salz, welches aus diesem erhalten wird,

wenn man es mit Ammoniak behandelt, enthält 2 Atome Bleioxyd und kein Wasser, und das Salz, welches erhalten wird, wenn man das Bleisalz siedend fällt und darauf mit der Flüssigkeit kocht, enthält 3 Atome Bleioxyd.

Die *Pikrinsalpetersäure* ist, so wie mehrere Salze derselben, bei dieser Gelegenheit ebenfalls analysirt worden. Seine Versuche bestätigen vollkommen die Zusammensetzungsformel, welche ich für diese Säure in der dritten deutschen Auflage meines Lehrbuchs, Th. VIII, S. 60, gegeben habe, nämlich $(C^{12}H^4N^2O^3 + \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{N}}) + \dot{\bar{H}}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{N}}$, worin das $\dot{\bar{H}}$ gegen $\dot{R}$ ausgewechselt werden kann. Dumas hat jedoch keine Kenntniss davon genommen, auch der detonirenden Eigenschaft der pikrinsalpetersauren Salze keine Aufmerksamkeit geschenkt, und betrachtet die Säure nicht als eine gepaarte Salpetersäure.

Auch Marchand *) hat eine ausführliche Arbeit über die Zusammensetzung derselben Säure und ihrer Salze bekannt gemacht, worin er bestätigt, was Dumas gefunden hat. Nach Marchands Ansicht kann die Zusammensetzung dieser Säure durch $C^{12}H^4 + \bar{N}^3O^{13} + \dot{\bar{H}}$, repräsentirt werden, d. h. sie enthält einen Kohlenwasserstoff, verbunden mit 3 Atomen Salpetersäure, woraus 2 Atome Sauerstoff ausgetreten sind. Er findet meine Ansicht weniger wahrscheinlich. Bei solchen Sachen kommt es auf Gutdünken und Geschmack an. Nach meinem Urtheil ist $\bar{N}^3O^{13}$ eine unwahrscheinliche Gruppirung, besonders

*) Journ. für pract. Chemie, XXIII, 363.

wenn man es von Anfang an mit einem zusammengesetzten Oxyd zu thun hat, welches 1 Aequivalent Stickstoff enthält.

Versuche über die Metamorphosen des Indigo's, von Laurent und von Erdmann.

Erdmanns Versuche über den Indigo (Jahresb. 1841, S. 418, und 1842, S. 375) haben auch Laurent veranlasst, dieselbe Bahn zu betreten, auf welche er reiche Erndten gemacht hat. Er begann mit der Controlirung der Analyse des Indigo's, und fand dessen Zusammensetzung ganz so wie Dumas. Ausserdem berichtigte er auch einige andere Analysen von Erdmann, betreffend die Producte der Metamorphose des Indigo's.

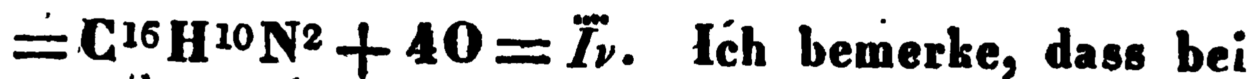
Aber ehe ich beginne, die Menge von neuen Körpern aufzuführen, welche er entdeckt und analysirt hat, und deren Zusammensetzung er nach ihm ganz eigenthümlichen Ansichten beurtheilt, auf die er eine Nomenclatur gründet, welche sehr nahe an Carricatur grenzt, muss ich zunächst einige Grundsätze für die Beurtheilung dieser Körper angeben, ohne welche das Ganze eine verworrene Zusammenhäufung von Thatsachen wird. Wir wissen, dass die organische Natur ihre Radicale und deren Oxyde hat; wir haben es hier mit ternären, d. h. mit solchen Radicalen zu thun, die aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff zusammengesetzt sind, und mit deren Oxyden. Wir wissen, dass es auch eine ziemlich zahlreiche Klasse von diesen Oxyden gibt, die mit anderen, entweder organischen oder unorganischen Oxyden so zusammengepaart sind, dass sie für uns nur ein einziges Oxyd zu sein scheinen, so wie auch mit Verbindungen, die keinen Sauerstoff enthalten, nämlich mit Kohlen-

wasserstoff, mit Chlorüren oder Chloriden, u. s. w. Wir haben für die ersteren kein anderes Kennzeichen, als dass das Atom des Oxyds eine grosse Anzahl von Sauerstoffatomen enthält, welche die Summe von der beider Oxyde ist, aber es bleibt dennoch immer sehr schwierig zu beurtheilen, wo ein solcher Fall stattfindet, und dies wird wahrscheinlich noch sehr lange Zeit dazu beitragen, uns in vielen Fällen irre zu führen. Es ist nicht möglich, sich dafür in Acht zu nehmen. Dessenungeachtet müssen wir suchen, vorwärts zu gehen, selbst mit der Gefahr, zuweilen auf Abwege zu gerathen.

Ueber die organischen Radicale und über die Art, die Verbindungen zu beurtheilen, worin sie enthalten sind, habe ich mich ausführlich an einem anderen Orte (K. V. Acad. Handl. 1838, S. 87) geäussert, und verweise darauf in Betreff der Gründe für die Ansichten, welche ich hier anzuwenden beabsichtige, so wie auch in Rücksicht auf die Benennungen, welche ich hier vorschlagen werde. Ich will nur bemerken, dass ich bei der Bildung der Namen für stickstoffhaltige Radicale die Endigung *én* mit einem Accent auf die Endsylbe gewählt habe, welche dann mit der Endigung *yl* für die Namen der stickstofffreien Radicale gleichbedeutend ist. Bei der Abhandlung von Verbindungen organischer Radicale ist es eine grosse Erleichterung für eine deutliche Uebersicht, wenn man die Radicale mit eigenen Symbolen bezeichnet. Eine Formel, die in ihren Einzelheiten eine halbe oder ganze Reihe lang wird, ist vielmehr eine Zahl, als eine Formel. Die Symbole sprechen die Verbindungsart,

Merkmahle von Sublimation. Es ist in der Luft unveränderlich, sehr schwer in kaltem und viel mehr in siedendem Wasser löslich. Die Lösung ist rothbraun und setzt das Oxyd beim Erkalten in Krystallen ab. In Alkohol ist es ziemlich leicht löslich, und in Aether ist es weniger löslich. Mit Chlor und Brom gibt es Erdmann's Chlorisatin oder Bromisatin, gleichwie das Oxydul. Salpetersäure löst es in gelinder Wärme mit rother Farbe auf und setzt es beim Erkalten in Krystallen wieder ab. Aber im Kochen wird es durch die Säure zersetzt, und verdunstet man dann die Flüssigkeit bis zur Trockne, so bleibt eine rothbraune, harzähnliche Masse zurück, aus welcher Wasser Oxalsäure auszieht. Das Uebrige scheint eine gepaarte Salpetersäure zu sein, die mit Ammoniak ein lösliches Salz bildet, das bei der trocknen Destillation mit Detonation zerstört wird. Von rauchender Schwefelsäure wird das Oxyd mit rothbrauner Farbe aufgelöst, aber bald unter Entwickelung von schwefliger Säure zerstört. Wasser fällt dann daraus einen gelben, nicht untersuchten Körper. Es löst sich in Kalihydrat und wird durch Schwefelwasserstoff, Ammoniak und Schwefelammonium verändert, wie dies weiter unten angeführt werden soll. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	65,2	16	65,5
Wasserstoff	3,5	10	3,4
Stickstoff	9,5	2	9,6
Sauerstoff	21,8	4	21,5,


$= C^{16}H^{10}N^2 + 4O = \overset{\cdots}{I}v$. Ich bemerke, dass bei

allen Analysen der folgenden Metamorphosen-Producte des Indigo's das Atomgewicht des Kohlenstoffs = 75,00 berechnet worden ist. Ich habe es für überflüssig gehalten, sie nach 75,12 umzurechnen, da es keinen Unterschied in den Formeln zur Folge hat.

Aus theoretischen Gründen, die Laurent eigenthümlich sind, macht er die Bemerkung, dass es wohl $= C^{16}H^{8}N^{2}O^{3} + \dot{H}$ sein könnte. Dies stimmt mit dem überein, was ich in Betreff des Indigblau's bemerkt habe, dass nämlich dieses auch $= C^{16}H^{8}N^{2}O + \dot{H}$ sein könne. Auch Erdmann *) hat dieses Oxyd dargestellt durch Behandlung des Indénoxyduls mit sehr verdünnter Chromsäure, die nach Fritzsche's Methode bereitet worden war. Seine Analyse gab ein gleiches Resultat. Dabei theilt er eine von G. Rose gemachte Beschreibung der Krystallform mit.

Wird das Indénoxyd kalt in einer concentrirten Lauge von Kalihydrat aufgelöst, so geschieht dies ohne Veränderung und die Lösung ist dunkel violett. Es sind keine Versuche angestellt worden, um das Indénoxyd-Kali oder durch doppelte Zersetzung hervorgebrachte Verbindungen des Oxyds mit Metalloxyden abzuscheiden und besonders zu studiren, wodurch jedoch ein Wassergehalt hätte entdeckt werden können. Die Frage über diesen Wassergehalt in den Oxyden des Indéns ist für die ganze Geschichte der Metamorphosen des Indigo's von dem grössten Gewicht.

---

*) Journ. f. pract. Chem. XXIV, 17.

Die hohen Temperaturen, welche sie ohne Verlust von Wasser vertragen, scheinen dagegen zu sprechen. Dagegen sprechen sehr dafür die unveränderte Farbe der Indigschwefelsäure und die beibehaltene Eigenschaft des darin enthaltenen Indigblau's, sich mit noch 1 Aequivalent Wasserstoff zu einer ungefärbten oder schwach gelblichen gepaarten Schwefelsäure zu verbinden, in welcher der früher so genannte reducirte Indigo der Paarling ist; denn wenn der in der blauen Indigschwefelsäure verschwundene Wasserstoff dem Radical des Indigo's angehörte, so ist es klar, dass dieses bei der Behandlung der Säure mit Schwefelwasserstoff, wodurch sie gebleicht wird, wiederhergestellt und der sonderbare Fall stattfinden würde, dass sich das Indénoxydul mit verändertem Radical blau erhielte und bei der Wiederherstellung seine Farbe verlöre. Wir können inzwischen noch nichts auf diese Betrachtungen bauen, und müssen also die Frage einer zukünftigen Entscheidung überlassen.

Isatén und dessen Verbindungen mit Sauerstoff.

Wenn das Indénoxydul die Veränderung erleidet, wodurch es in den sogenannten reducirten Indigo übergeht, so nimmt es, wie wir im Vorhergehenden gesehen haben, 1 Aequivalent Wasserstoff auf. Dadurch verwandelt es sich in das Oxydul von einem anderen Radical, $= C^{16}H^{12}N^{2}$, welches wir *Isatén* $= Is$ nennen können. Der reducirte Indigo ist also Isaténoxydul $= \dot{I}s$.

Das Indénoxyd besitzt dieselbe Eigenschaft, sich durch Aufnahme von 1 Aequivalent Wasserstoff in Isaténoxyd zu verwandeln. Laurent löste das Indénoxyd bis zur völligen Sättigung

in warmem Alkohol, vermischte die Lösung in einer damit angefüllten Flasche mit einigen Tropfen Ammoniumsulfhydrat, und stellte die gut verschlossene Flasche eine Woche lang bei Seite. Schon nach einigen Minuten fingen weisse mikroscopische Schuppen an sich zu zeigen, die mehrere Tage lang fortfuhren sich abzusetzen. Nach 8 Tagen hatte die Bildung derselben aufgehört, worauf sie gesammelt und mit Alkohol gewaschen wurden. Das Mikroscop liess eine Einmengung von Schwefelkrystallen erkennen, die mit Schwefelkohlenstoff ausgezogen wurden.

Das Isaténoxyd bildet eine weisse, sich ins Graue ziehende, feinschuppige Masse, ist geruch- und geschmacklos, wird beim Erhitzen braunviolett und darauf halbflüssig. Alkohol löst es nun auf und setzt rothbraune Krystalle von Indénoxyd ab, in welchem Fall es sich ganz so verhält, wie das Isaténoxydul, welches unter denselben Umständen in Indénoxydul übergeht. Das Isaténoxyd ist unlöslich in Wasser; von Alkohol und von Aether wird es im Kochen sehr wenig aufgelöst, und das Aufgelöste setzt sich beim Erkalten in feinen Schuppen ab, die sich unter dem Mikroscope als schiefe Prismen mit rectangulärer Basis zeigen. Durch Salpetersäure wird es im Kochen zerstört, und von Kalihydrat wird es beim Kochen metamorphosirt. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden.		Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	65,11	65,45	16	64,80
Wasserstoff	4,13	4,08	12	4,05
Stickstoff	9,50	9,50	2	9,55
Sauerstoff	21,26	20,97	4	21,60,

$= C^{16}H^{12}N^{2} + 4O = \ddot{I}o$. Laurent nennt es *Isathyde.*

Erdmann gibt an, dass aus einer in gelinder Wärme bereiteten Lösung des Indénoxyds in Ammoniumsulfhydrat beim Erkalten ein weisses, sich etwas ins gelbliche oder röthliche ziehendes Pulver niederfalle, welches ein wenig krystallinisches Ansehen habe und nach dem Auswaschen vollkommen schwefelfrei sei. Es war wenig löslich in Wasser, zersetzte sich bei der trocknen Destillation, löste sich in Kali und Ammoniak mit rother Farbe, die sich in der Wärme in Gelb verwandelte, und die Lösung setzte beim Erkalten ein krystallisirendes Salz ab, welches mit Salzsäure einen flockigen, gelben Niederschlag gab. Bei $+ 100^{0}$ wurde es röthlich und bestand dann aus:

	Gefunden.		Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	68,34	68,42	16	68,50
Wasserstoff	4,34	4,34	12	4,26
Stickstoff	27,29	27,24	2	10,10
Sauerstoff			3	17,40,

$= C^{16}H^{12}N^{2} + 3O = \ddot{I}o$, d. h. *Isaténsesquioxydul.* Erdmann nennt es *Isatyd.* Dieser Körper ist etwas problematisch. Man sieht nicht recht klar, wozu das eine Sauerstoffatom verwandt worden ist. Man hätte vermuthen sollen, dass er Indénoxyd enthalten habe, aber die Analyse gab 3 Procent Kohlenstoff mehr, als dieses enthält. Er muss genauer untersucht werden.

Isaténoxysulfureta.

Laurent löste Indénoxyd in Alkohol auf und leitete in die siedende und gesättigte Lösung Schwefelwasserstoffgas; dadurch verlor die Flüs-

sigkeit allmälig ihre dunkle Farbe, unter Bildung eines hellgelben, krystallinischen Niederschlags, der ein Gemenge von Schwefel und neugebildetem Isaténoxyd war. Die Flüssigkeit wurde abfiltrirt und in Wasser gegossen, wodurch eine gelbgraue Masse niederfiel, die mit Wasser wohl ausgewaschen wurde. Laurent bemerkt, dass wenn man das Wasser zu der Alkohollösung setze, so falle sie weich, graubraun und zusammengebacken nieder.

Der ausgewaschene Körper ist graugelb, pulverförmig, geschmack- und geruchlos, erweicht in kochendem Wasser und backt darin zusammen, löst sich aber nicht darin auf. Er löst sich leicht in Alkohol und in Aether, und bleibt nach deren Verdunstung ohne Merkmahle von Krystallisation zurück. Er krystallisirt auch nicht während des Erkaltens einer im Kochen gesättigten Lösung. Er zersetzt sich bei der trocknen Destillation, unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff, eines braunen Oels und einer in Nadeln sublimirten Substanz, und mit Zurücklassung einer porösen Kohle. Salzbilder, Säuren und Alkalien verändern seine Zusammensetzung.

Er wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	57,95	32	58,4
Wasserstoff	3,82	24	3,7
Stickstoff	—	4	9,8
Schwefel	20,10	4	19,5
Sauerstoff	—	4	8,6,

$= C^{16}H^{12}N^{2}O^{4} + C^{16}H^{12}N^{2}S^{4} = \dot{I}\sigma + \overset{\prime\prime\prime}{I}\sigma$. Laurent berechnet das Atom nur halb so gross, und nennt ihn *Sulfésathyde*.

Seine Bildung ist einfach. Zwei Atome Indénoxyd verwandeln sich durch Fällung von Schwefel aus dem Schwefelwasserstoff in Isaténoxyd, und das eine Atom davon gleichzeitig durch Auswechselung des Sauerstoffs gegen den Schwefel des Schwefelwasserstoffs in Schwefelisatén, proportional dem Oxyd.

Erdmann hat dieselbe Verbindung dargestellt und nennt sie *Sulfisatin*. Er bemerkt, dass die Lösung derselben in Alkohol im Sonnenlicht allmälig einen Stich ins Rothe bekomme, und dass die neue Verbindung bei + 110° ziegelroth oder braun werde; was so viel sagen will, dass sich das Isaténoxyd darin durch Verlust an Wasserstoff in Indénoxyd verwandelt. Erdmann hat sie auch analysirt und nach seinen Versuchen dafür die Formel = $C^{16}H^{12}N^{2}O^{2}S^{3}$ berechnet, aber sein höchster Schwefelgehalt ist 2 Procent geringer, als der Formel entspricht, und er hat wahrscheinlich die Analyse mit einem gemengten Product angestellt. Vielleicht lässt sich das Isaténoxyd in einem grösserem Verhältnisse zu Schwefelisatén reduciren, was dann in seinem Product eingemengt enthalten war.

Wird in eine Lösung des vorhergehenden, von Laurent beschriebenen Oxysulfurets in Alkohol eine Lösung von Kalihydrat getropft, so entsteht nach Laurent's Versuchen Schwefelkalium in der Lösung, und die Hälfte vom Schwefelisatén wechselt ihren Schwefel gegen den Sauerstoff aus dem Kali. Die Flüssigkeit färbt sich dabei roth und setzt in einigen Augenblicken einen weissen krystallinischen Niederschlag ab, dessen Menge allmälig zunimmt. So bald er sich nicht mehr

vermehrt, wird die Flüssigkeit abgegossen, der Niederschlag mit siedendem Alkohol gewaschen und getrocknet. Seine Farbe wird dann oft röthlich, was von einem anderen, gleichzeitig gebildeten Körper (Indine L.) herrührt, der weiter unten erwähnt werden soll, und zuweilen ist es der Fall, dass dieser den grösseren Theil des Niederschlags ausmacht, wo die Bereitung dann als missglückt betrachtet werden muss.

In reinem Zustande ist dieser Körper weiss, krystallinisch, geruch- und geschmacklos. Er schmilzt beim Erhitzen, wird roth, bläht sich auf unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff, und gibt dieselben Producte wie der vorhergehende. Siedender Alkohol löst Spuren davon auf, die beim Erkalten in mikroscopischen, rectangulären Blättern wieder anschiessen. Aether löst nicht mehr davon auf als Alkohol. Durch Salpetersäure, Schwefelsäure und kaustische Alkalien wird seine Zusammensetzung verändert. Er wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden.		Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	61,70	61,5	64	61,44
Wasserstoff	3,90	4,0	48	3,84
Stickstoff	9,24		8	9,06
Schwefel	11,04		4	10,30
Sauerstoff	14,12		12	15,36,



$= C^{16}H^{12}N^{2}S^{4} + 3(C^{16}H^{12}N^{2}O^{4}) = 3\ddot{I}\sigma + \overset{''}{I}\sigma.$

Laurent berechnet das Atom nur halb so gross, und nennt ihn *Sulfasathyde*..

Laurent löste Indénoxyd in Kalihydrat, verdünnte das Indénoxydkali mit Wasser und kochte Isaténsäure.

die Lösung, bis sie ihre braunrothe Farbe verloren und eine gelbe angenommen hatte. Diese Flüssigkeit liess dann ein Kalisalz in gelben Krystallen zurück, deren Lösung in Wasser durch Vermischung mit einer Säure keinen Niederschlag gab, aber nach einer Weile Indénoxyd auskrystallisiren liess. Dieses Phänomen ist von derselben Art, wie das, was Erdmann beim Chlorisatin und Bichlorisatin beobachtet hat (Jahresb. 1841, S. 422), dass nämlich durch Incorporation der Bestandtheile von 1 Atom Wasser ein saurer Körper entsteht, der zwar so lange Bestand hat, als er mit stärkeren Basen verbunden ist, der sich aber in Wasser zersetzt unter Wiederbildung von Wasser aus dem aufgenommenen Wasserstoff und Sauerstoff. Laurent fällte daher die Lösung des Kalisalzes mit salpetersaurem Silberoxyd, analysirte das bei $+140^{0}$ getrocknete Silbersalz, und erhielt für dieses folgende Zusammensetzung:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	35,22	16	35,25
Wasserstoff	2,48	12	2,21
Stickstoff	—	2	5,20
Sauerstoff	—	5	14,69
Silberoxyd	41,29	1	42,65.

Die Abweichung im Wasserstoffgehalt um 0,27 Proc. und besonders die im Silberoxydgehalt um 1,37 Proc. von der Rechnung ist allerdings ein gar zu grosser Beobachtungsfehler. Inzwischen zeigt die Verwandlung der Säure in Indénoxyd die Zusammensetzung auf eine so entscheidende Weise, dass der Fehler in dem analytischen Resultate keinen Zweifel über die Richtigkeit des berechneten Resultats $= C^{16}H^{12}N^{2} + 5O = \dddot{I}o$,

oder *Isaténsäure*, übrig lässt. Laurent nennt diese Säure *Acide isatinique*. Erdmann hat sie ebenfalls hervorgebracht und *Isatinsäure* genannt.

Diese Säure bildet gelbe Salze. Das *Kalisalz* ist gelb und krystallisirt. Es löst sich nach Erdmann in kochendem Alkohol, und schiesst daraus beim Erkalten in kleinen, durchsichtigen, harten Prismen an. Das *Barytsalz* fällt durch doppelte Zersetzung nieder, löst sich aber in siedendem Wasser wieder auf, und schiesst daraus in glänzenden, kurzen Prismen an, die 1 Atom Wasser enthalten. Mit den Salzen von *Strontianerde, Kalkerde, Talkerde, Thonerde, Kobalt, Nickel, Zink* und *Cadmium* gibt das isaténsaure Kali keinen Niederschlag. Das *Eisenoxydsalz* fällt rothbraun nieder. Das aus einer sauren Auflösung gefällte *Uranoxydsalz* ist gelb, wird aber nach einer Weile scharlachroth. Das *Kupferoxydsalz* fällt hellgrün nieder, löst sich in siedendem Wasser, und setzt sich beim Erkalten der Lösung in gelbgrünen Körnern ab. Aus essigsaurem Kupferoxyd wird dieses Salz in der Wärme gefällt, aber es löst sich beim Erkalten wieder auf. Das *Bleioxydsalz* fällt weiss nieder, und löst sich in siedendem Wasser unvollständig auf. Das *Quecksilberoxydsalz* bildet eine gelbe Fällung. *Quecksilberchlorid* wird nicht durch das Kalisalz gefällt. Das *Silberoxydsalz* ist ein blassgelber oder weisser Niederschlag, der gegen Licht empfindlich ist. Er löst sich in warmem Wasser, verträgt aber nicht das Kochen damit. Beim Erkalten schiesst er daraus in dünnen, glänzenden, gelben, blättrigen Krystallen an. (Diese Angaben über die Salze sind aus den Abhandlungen von

Erdmann und von **Laurent** entnommen und vereinigt mitgetheilt worden).

Wir haben hier also 4 Oxydationsgrade des Isaténs, von denen jedoch der eine noch problematisch ist, nämlich das Sesquioxydul, und 2 Verbindungen des Isaténoxyds mit dem damit proportionalen Schwefelsatén kennen gelernt.

Rosindén, Oxyd desselben.

Wir kommen nun zu Verbindungen, in welchen das Indén durch Verschmelzung von 2 Atomen zu einem einzigen ein neues Radical gebildet zu haben scheint.

Wird das Isaténoxysulfuret $= \overset{....}{\bar{I}}\sigma + \overset{\prime\prime\prime}{\bar{I}}\sigma$ mit Kalihydrat behandelt, so verwandelt es sich in einen rothen Körper, der nach **Laurent** auf folgende Weise erhalten wird: Man zerreibt das Oxysulfuret in einem Mörser mit ein wenig concentrirter Lauge von Kalihydrat, von der unter fortgesetztem Reiben, allmälig mehr zugesetzt wird, bis es anfängt eine rosenrothe Farbe anzunehmen. Man setzt das Reiben noch 5 bis 6 Minuten lang fort, mischt dann unter fernerem Reiben kleine Portionen Alkohol hinzu, bis das Gemenge eine tief rosenrothe Farbe angenommen hat, worauf man es mit Alkohol verdünnt, wohl umrührt, das Ungelöste auf ein Filtrum nimmt, darauf gut auswäscht, anfangs mit Alkohol, dann mit Wasser, und zuletzt wieder mit Alkohol, um das Austrocknen schneller bewirken zu können. Das, was man dann erhält, ist das Oxyd eines neuen Radicals, *Rosindénoxyd*.

Dieses ist ein schönes, rosenrothes Pulver, wovon der Name abgeleitet worden ist. Beim Erhitzen schmilzt es, aber es fängt dann sogleich

an, sich aufzublähen und zu zersetzen, wobei sich ein farbloser, krystallisirter Körper sublimirt und viele poröse Kohle zurückbleibt. Es ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol und in Aether, aber es kann doch durch Kochen mit wasserfreiem Alkohol in der Menge gelöst werden, dass aus der Lösung beim Erkalten mikroscopische, dunkle Nadeln anschiessen. Noch feucht löst es sich in erwärmter Kalilauge, aber es verträgt dabei keine zu starke Wärme, ohne zersetzt zu werden. Beim Erkalten schiesst aus dieser Lösung eine Verbindung von Rosindénoxyd-Kali in dunklen Nadeln an. Dieses Salz kann mit Alkohol, worin es unlöslich ist, gewaschen werden. Behandelt man es dann mit Salzsäure und wäscht mit Wasser aus, so bleibt unverändertes *Rosindénoxyd* zurück. Es löst sich in Schwefelsäure und wird durch Wasser daraus unverändert wieder gefällt. Durch Salzbilder, Salpetersäure und Siedhitze, so wie durch kaustische Alkalien wird es metamorphosirt. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	72,00	32	72,64
Wasserstoff	4,50	24	4,68
Stickstoff	11,00	4	10,70
Sauerstoff	12,50	4	11,98,

$= C^{32}H^{24}N^{4} + 4O$. Wenn das Rosindén das Symbol *Po* erhält, so ist dieses Oxyd $= \ddot{P}o$. Laurent berechnet das Atom nur halb so schwer $= C^{16}H^{12}N^{2}O^{2}$, und nennt es *Indine*. Dies würde die Zusammensetzung des Isaténoxyduls (des reduc. Indigo's) sein, womit es dann isome-

risch wäre; auf der einen Seite ist dies wenig wahrscheinlich, auf der anderen zeigt die nächste Verbindung sehr bestimmt, wie das Verhältniss ist.

Das Rosindénoxyd entsteht aus dem Isaténoxysulfuret dadurch, dass die 4 Atome Schwefel in dem Schwefelisatén 4 Atome $\dot{K}$ in $K\ddot{S}$ und 3 $\acute{K}$ verwandeln, während sich das freigewordene Isaténatom zu dem Radical in dem Isaténoxyd addirt, woraus $2(C^{16}H^{12}N^2) + 4O$ entsteht, welches die Zusammensetzung des Rosindénoxyds ist. Mit dem zweiten Oxysulfuret erhält man durch Behandlung mit Kali gemengte Producte, entstanden aus der Wirkung des Kalis auf das Schwefelisatén und auf den Ueberschuss des Isaténoxyds. Es kann also nicht mit demselben Vortheil angewandt werden.

Xanthindén und dessen Oxyd.

Dieses neue Oxyd behält noch die Eigenschaft des Indénoxyds, sich mit den Bestandtheilen von 1 Atom Wasser zu verbinden und damit ein Oxyd hervorzubringen, welches 2 Atome Wasserstoff und 1 Atom Sauerstoff mehr enthält, als das Rosindénoxyd. Aber die Eigenschaften desselben als Säure sind zu schwach, als dass man es als eine Säure betrachten könnte. Das Radical dieses neuen Körpers kann, zufolge der Benennungsprincipe für diese Radicale, die sich auf die Farbe der Verbindungen gründen, Xanthindén genannt werden; es ist $= C^{32}H^{26}N^4 = \Xi\vartheta$.

Es wird aus dem vorhergehenden erhalten, wenn man dessen Verbindung mit Kali im Ueberschuss erhitzt, oder wenn man Isaténoxysulfuret direct in warmer Kalilauge auflöst, wobei sich

blässgelbe, feine Krystalle bilden, die *Xanthindénoxyd* sind. Beim Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einem Magma von blasseren, gelben, seideglänzenden Nadeln, die Xanthindénoxyd-Kali sind, worin das Kali so lose gebunden ist, dass es durch Verdünnung mit Wasser abgeschieden wird und dann vollkommen ausgewaschen werden kann. Vermischt man die abgegossene, verdünnte Kaliflüssigkeit mit Salzsäure, wodurch das Kali gesättigt wird, so fällt daraus noch ein wenig Oxyd nieder.

Das krystallisirte Xanthindénoxyd bildet blassgelbe, durchsichtige, kurze Prismen, die in Wasser unlöslich sind, sich aber etwas in siedendem Alkohol lösen, und daraus beim Erkalten wieder anschiessen. Seine Verbindung mit Kali ist in Alkohol löslich, aber in Wasser unlöslich und wird durch dieses zersetzt. Vermischt man die Lösung des Kalisalzes in Alkohol mit Wasser, so fällt es durch dieses, ohne zersetzt zu werden, nieder. Wird dann die ausgefällte spirituöse Flüssigkeit abgegossen und Wasser aufgegossen, so zersetzt es sich durch dieses, indem sich Kali auflöst und das Xanthindénoxyd ungelöst zurückbleibt. Es besteht aus:

	Gefunden.		Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	70,0	70,20	32	70,25
Wasserstoff	4,8	4,85	26	4,78
Stickstoff	10,7	10,70	4	10,36
Sauerstoff	14,5	14,25	5	14,61,

$= C^{32}H^{26}N^{4} + 5O = \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{\Xi}}\vartheta$. Laurent berechnet das Atom nur halb so gross $= C^{16}H^{13}N^{2}O^{2\frac{1}{2}}$ oder $C^{16}H^{12}N^{2}O^{2} + \frac{1}{2}\dot{H}$, was ungereimt ist; er

nennt es *Hydrindin*. Diese Aufstellung von halben Atomen wird durch die Nomenklatur nothwendig, denn nachdem er das Atomgewicht der ersteren ohne bestimmten Grund zu niedrig angenommen hatte, würde der Namen nicht gepasst haben.

Wird dieses Oxyd bis zu +300° erhitzt, so geht 1 Atom Wasser weg, mit Zurücklassung von 1 Atom Rosindénoxyd, wodurch also völlig entschieden wird, dass das letztere ein doppelt so grosses Atomgewicht hat, als Laurent annimmt.

Polindén und dessen Oxyd. Löst man das Indénoxyd in wasserhaltigem Alkohol auf, setzt von dem Oxyd einen kleinen Ueberschuss hinzu, und mischt nun kaustisches Ammoniak bei, so löst sich das Indénoxyd auf, und die Flüssigkeit bekommt eine tief carminrothe Farbe. Lässt man dann die rothe Lösung einige Tage lang an einem +40° bis +50° warmen Orte stehen, so bildet sich darin allmälig ein grauer krystallinischer Niederschlag, oder zuweilen braune Körner von einem neuen Körper, den man viel schneller erhält, wenn die Lösung gekocht wird; aber dann scheidet er sich in weichem Zustande ab, und muss gereinigt werden. Man löst ihn zu diesem Zweck in der möglich kleinsten Quantität warmer Kalilauge auf, verdünnt die Lösung mit Alkohol, filtrirt sie wenn es nöthig ist, erhitzt und setzt Salzsäure hinzu bis zur Sättigung des Kali's, worauf der neue Körper beim Erkalten der Flüssigkeit in grauen, krystallinischen Körnern niederfällt, welche zuerst mit Alkohol und dann mit Wasser gewaschen werden.

Er bildet runde oder abgeplattete Körner von grauer, ins Gelbe sich ziehender Farbe; zuweilen

sind sie auch braun oder grünlich von fremder Einmengung. Er ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in siedendem Alkohol und unlöslich in Aether. Bei der trocknen Destillation gibt er Ammoniak, welches einen stinkenden Geruch besitzt, ein krystallinisches Sublimat in spitzen Rhomboëdern, die sich allmälig zu Nadeln verlängern, und viele zurückbleibende Kohle. Aus der Bereitungsmethode sollte man vermuthen können, dass eine Amidverbindung darin enthalten sei, aber er verhält sich nicht so zu Säuren und Alkalien. Salzsäure verändert ihn nicht beim Kochen. Schwefelsäure löst ihn auf und Wasser fällt ihn daraus in Gestalt einer gelatinösen Masse; lässt man aber die Säure in der Luft zerfliessen, so fällt er daraus wieder in runden Körnern nieder. Salpetersäure löst ihn auf und zerstört ihn, Wasser fällt aus dieser Lösung eine voluminöse, gelbe, flockige Masse. Kalihydrat löst ihn mit einem Stich ins Braune. Salzsäure scheidet aus der mit Wasser verdünnten Auflösung einen gelatinösen Niederschlag, der Salzsäure enthält, die durch Brom daraus entwickelt wird, während sich der Rest in einen gelben, in Alkohol ziemlich löslichen Körper verwandelt. Der graue krystallinische Körper wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	65,27	32	65,40
Wasserstoff	3,88	22	3,73
Stickstoff	14,40	6	14,44
Sauerstoff	16,45	6	16,43;

$= C^{32}H^{22}N^{6} + 6O$. Ohne die Existenz des folgenden Körpers würde ich Bedenken getragen ha-

ben, ihn als aus nur einem Oxyd bestehend zu betrachten, aber dieser zeigt, dass es sich so verhalten muss. Indem ich seinem Namen von *πολιος*, grau, hernehme, nenne ich sein Radical *Polindén* $= \Pi\lambda$. Das Symbol des Polindénoxyds wird dann $\overset{:::}{\Pi}\lambda$. Dieser Körper hat einige Verwandtschaft mit dem, welcher in der Purpurschwefelsäure enthalten ist, und dessen Radical durch Abzug von $N\bar{H}^6$ entsteht.

Laurent nennt ihn *Imasatine*, und gibt dafür die Formel $C^{16}H^{10}N^2O^3 + NH$. Sie ist nicht annehmbar, aber halbe Atome und Aequivalente sind seinen theoretischen Ansichten eigenthümlich.

Rubindén und dessen Säure. Dieser Körper kann sich, gleichwie die vorhergehenden, die Bestandtheile von Wasser incorporiren, und damit in eine schöne rubinrothe Säure übergehen, deren Radical ich nach dem vorhin angegebenen Principe *Rubindén* $= C^{32}H^{24}N^6 = P\beta$, genannt habe.

Laurent bereitet diese Säure durch Digestion des Indénoxyds mit kaustischem Ammoniak in gelinder Wärme. Die Flüssigkeit wird gelb und setzt Polindénoxyd ab, welches abfiltrirt wird. Die filtrirte Flüssigkeit wird durch Abdunstung von überschüssigem Ammoniak befreit, und verdünnt, wodurch sie noch mehr Polindénoxyd absetzt, gemengt mit einem anderen Körper, der eine Verbindung von Ammoniak mit Polindénoxyd ist und der weiter unten angeführt werden soll. Die Flüssigkeit wird davon abfiltrirt und mit Salzsäure gefällt, wodurch ein pomeranzengelber Niederschlag abgeschieden wird, der ein

Gemenge von diesem Polindénoxyd-Ammoniak und Rubindénsäure ist. Diese Säure wird daraus mit möglichst wenigem Ammoniak ausgezogen, wobei die Verbindung des Ammoniaks mit dem Oxyd mit gelber Farbe ungelöst zurück bleibt.

Die Lösung in Ammoniak wird bis zu einem gewissen Grade verdunstet, und dann das Ammoniak darin mit Salzsäure gesättigt, wodurch die Rubindénsäure in Gestalt eines schön rothen Pulvers ausgefällt wird, welches man mit ein wenig Wasser abwäscht und dann in Alkohol löst, aus dem dann die Säure bei der freiwilligen Verdunstung in rubinrothen, sechsseitigen Tafeln anschiesst. Diese Säure ist wenig löslich in kaltem Wasser; kochendes Wasser wird nur ein wenig gelb davon; dagegen ist sie in Alkohol leicht, so wie auch in Aether löslich. Sie enthält, wie wir nachher sehen werden, 7 Atome Sauerstoff, und besitzt die grössere Beständigkeit, welche die Säuren auszeichnet, worin diese Anzahl von Sauerstoffatomen enthalten ist. Schwefelsäure und Salzsäure lösen sie mit violetter Farbe auf, und Wasser fällt sie aus beiden krystallinisch; aus der Lösung in Salzsäure schiesst sie durch Verdunstung in violetten Nadeln an, die ihre rubinrothe Farbe durch Waschen mit Wasser wieder annehmen. Salpetersäure löst sie ebenfalls mit violetter Farbe auf, aber beim Erhitzen wird die Lösung gelb und setzt dann beim Erkalten mikroscopische, gelbe Nadeln ab, die noch nicht untersucht worden sind. Die Rubindénsäure wurde zusammengesetzt gefunden aus:

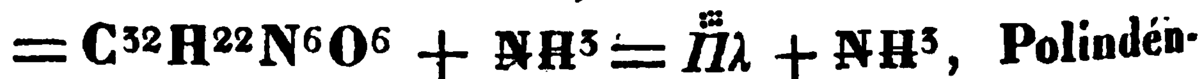
	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	61,85	32	61,7
Wasserstoff	4,35	26	4,2
Stickstoff	13,45	6	13,6
Sauerstoff	20,35	8	20,5

Die Analyse des Silbersalzes zeigte, dass sie $C^{32}H^{24}N^{6}O^{7} + \dot{H} = \dddot{P}\beta + \dot{H}$ ist. Laurent nennt sie *Acide imasatique*, und gibt dafür die Formel $C^{16}H^{10}N^{2}O^{5} + NH + \frac{1}{2}\dot{H}$. Er glaubt auch, dass das Silbersalz ein halbes Atom Silberoxyd enthalte.

Polindénoxyd-Ammoniak. Der gelbe Körper, welcher gleichzeitig mit der Rubindénsäure gebildet wird, ist gewöhnlich mechanisch mit Indénoxyd gemengt, welches, nach dem Ausziehen der Säure durch Ammoniak, mit Alkohol ausgekocht werden muss, wobei die Ammoniak-Verbindung ungelöst bleibt.

Sie ist schön gelb, pulverförmig, geruch- und geschmacklos, zersetzt sich beim Schmelzen, ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in siedendem Alkohol und Aether. Von Säuren wird sie aufgelöst, wobei ein Ammoniaksalz und Rubindénsäure entstehen. Kalihydrat entwickelt daraus schon in der Kälte Ammoniak und verwandelt sie in der Wärme in Rubindénsäure. Sie wird selbst durch blosses Wasser beim Kochen unter schwacher Ammoniak-Entwickelung in rubindénsaures Ammoniak verwandelt. Sie wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden.	Atome.		Berechnet.
Kohlenstoff	61,9	32	16	61,8
Wasserstoff	4,6	28	14	4,4
Stickstoff	17,9	8	4	18,2
Sauerstoff	15,6	6	3	15,6,


$= C^{32}H^{22}N^{6}O^{6} + NH^{3} = \dddot{\Pi}\lambda + NH^{3}$, Polindén-

oxyd-Ammoniak. Laurent nennt sie *Amasatène* und gibt dafür die Formel $C^{16}H^{10}N^{2}O^{3} + NH^{3}$, was Indénsesquioxydul-Amid sein würde. Die erste Formel erklärt einfacher ihre Verwandlung in Rubindénsäure. Es ist schwierig sicher zu entscheiden, welche die richtigste ist.

Die Bildung des Polindénoxyds aus Ammoniak und Indénoxyds ist sehr einfach. 2 Atome Indénoxyd $= C^{32}H^{20}N^{4}O^{8}$ zersetzten 1 Atom $N^{2}H^{6}$ auf die Weise, dass 2 Atome Sauerstoff (1 Atom aus jedem Atom von dem Oxyd) mit 4 Atomen Wasserstoff aus dem Ammoniak 2 Atome Wasser bilden, wobei 1 Aequivalent Stickstoff und 1 Aequivalent Wasserstoff übrig bleiben, die mit dem Product der partiellen Reduction des Oxyds zusammentreten und damit 1 Atom Polindénoxyd bilden, welches sich dann durch Aufnahme von 1 Atom Sauerstoff und 2 Atomen Wasserstoff in Rubindénsäure verwandelt.

Wir kommen nun zu den Producten der Metamorphose des Indigo's, in welchen das Indén, anstatt des Zuschusses an Wasserstoff oder der Verdoppelung seines Atomgewichts, Wasserstoff verloren hat. Dadurch entstehen andere Radicale, welche $C^{16}H^{8}N^{2}$ und $C^{16}H^{6}N^{2}$ sind, und vielleicht noch darunter, abgesehen von denen, in welchen Kohlenstoffatome ausgetreten sind, wie in den von Fritzsche hervorgebrachten Säuren. Die Verbindungen, welche aus diesen hervorgebracht werden, sind meistentheils gelbbraun oder gelb. Wir wollen das erstere, $= C^{16}H^{8}N^{2}$, *Porrindén* (von ποῤῥος, rothgelb) $=$ *Πρ*, und das letztere, $= C^{16}H^{6}N^{2}$, *Fulvindén* (von Fulvus, gelbroth) $=$ *Φ* nennen.

Salpetersaures Porrindénoxydul.

L a u r e n t behandelte Rosindénoxyd ($=C^{32}H^{24}N^4O^4$) kochend mit Salpetersäure; es löste sich nicht darin auf, sondern es wurde in ein violettes Pulver verwandelt, welches Salpetersäure in seiner Zusammensetzung enthielt. Setzt man die Einwirkung der Säure zu lange fort, so löst es sich auf und wird zerstört. Es wird auch aus Xanthindénoxyd erhalten.

Es ist ein schönes, röthliches, violettes Pulver, welches bei der trocknen Destillation mit Verbrennungs-Phänomen zerstört wird. Es ist unlöslich in Wasser, kaum löslich in siedendem Alkohol und Aether, und unlöslich in Ammoniak. Von Kalihydrat wird es in der Kälte mit brauner Farbe aufgelöst und durch Säuren daraus wieder gefällt. Beim Kochen verändert sich die Farbe, und Säuren fällen dann einen gelben flockigen Körper. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden.		Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	52,43	51,85	16	52,08
Wasserstoff	2,52	2,52	8	2,20
Stickstoff	15,50	15,50	4	15,40
Sauerstoff	29,55	30,13	7	30,32,

$= C^{16}H^8N^2O^2 + \ddot{\ddot{N}} = \dot{\Pi}\varrho\ddot{\ddot{N}}$. Es ist jedoch möglich, dass es, wiewohl dies die einfachste Darstellung seiner Zusammensetzung ist, ein doppelt so grosses Atomgewicht hat, und dass es $C^{32}H^{16}N^4O^4 + 2\ddot{\ddot{N}}$ enthält. Dann gehört es nicht mehr zu den Porrindén-Verbindungen.

L a u r e n t nennt es *Nitrindine* und gibt dafür die Formel $C^{16}\overset{\ddot{\ddot{N}}}{H^6}N^2O^5$, d. h., nach seiner

Ansicht, Indénoxydul, worin 2 Atome Wasserstoff durch $\ddot{\ddot{N}}$ ersetzt sind.

Producte der Metamorphose des Indigblaus durch Chlor. Erdmann's Chlorisatin und Bichlorisatin.

Laurent hat Erdmann's Chlorisatin und Bichlorisatin einer neuen Analyse unterworfen und hat gefunden, dass Erdmann's Formel für das Chlorisatin in so fern fehlerhaft ist, dass sie 1 Atom Sauerstoff weniger ausweist, als darin enthalten ist, so dass die richtige empirische Formel $= C^{16}H^{8}N^{2}O^{4}Cl^{2}$ wird, entsprechend 52,88 Kohlenstoff, 2,25 Wasserstoff, 7,79 Sticksoff, 17,39 Sauerstoff und 19,69 Chlor.

Die Formel des Bichlorisatins hat einen Fehler auch im Wasserstoffgehalte. Es enthält ein Aequivalent Wasserstoff weniger und 1 Atom Sauerstoff mehr, als Erdmann's Formel aufnimmt. Anstatt $C^{16}H^{8}N^{2}O^{3}Cl^{4}$ ist die richtige Formel $= C^{16}H^{6}N^{2}O^{4}Cl^{4}$, und es besteht aus 44,47 Kohlenstoff, 1,40 Wasserstoff, 6,56 Stickstoff, 14,82 Sauerstoff und 32,76 Chlor. Daraus folgt wiederum, dass die Formeln der Chlorisatinsäure und der Bichlorisatinsäure darnach verändert werden müssen. Diese beiden Säuren entstehen durch Einwirkung der Alkalien, wobei die Bestandtheile von 1 Atom Wasser in einer jeden derselben mit den übrigen zusammentreten, so dass diese Säuren 2 Atome Wasserstoff in ihrem Radicale und 1 Atom Sauerstoff mehr enthalten, als die Körper, woraus sie sich bildeten.

Erdmann hat seine Analysen wiederholt und die Richtigkeit der von Laurent gemachten Berichtigungen bestätigt.

Laurent nennt das Chlorisatin nach seinen Ansichten *Chlorisatinase* und gibt dafür die For-

mel $C^{16}\frac{H^8}{Cl^2}N^2O^4$, d. h. 1 Atom Indénoxyd, worin 1 Aequivalent Wasserstoff gegen 1 Aequivalent Chlor ausgewechselt worden ist. Das Bichlorisatin erhält dieselbe Art Formel, aber oben H^6 und unten Cl^4, und den Namen *Chlorisatinèse*.

Es ist ganz gewiss, dass in Fällen, wie diese hier, die Formeln der Substitutions-Theorie äusserst einfach sind, aber das Einfachste ist doch nicht immer das Richtige. Da z. B. die Salze der Chlorisatinsäure und der Bichlorisatinsäure bei der trocknen Destillation mit einem, wenn auch nicht starken Feuer-Phänomen zerstört werden, so sieht man daraus, dass die Formeln der Substitutions-Theorie eine unrichtige Ansicht einschliessen, weil andere ähnliche Chlorverbindungen mit Salzbasen keine Detonation hervorbringen. Mit allem diesem ist es jedoch nicht so leicht, zu einem, einigermassen sicheren Begriff von der Gruppirung der Elemente darin zu gelangen.

Alles, was man darüber sagen kann, besteht darin, dass die von Laurent berichtigte Formel des Chlorisatins mit der möglichen Verbindungsart übereinstimmt, dass 1 Atom Porrindénsesquioxydul darin verbunden ist mit 1 Atom unterchloriger Säure $= C^{16}H^8N^2O^3 + \dot{Cl} = \overline{\Pi\varrho}\dot{Cl}$, dem gemäss es dann basisches unterchlorigsaures Porrindénsesquioxydul genannt werden könnte.

Die Formel des Bichlorisatins entspricht einer Verbindung, die unterchlorigsaures Flavindénoxydul genannt werden kann $= C^{16}H^6N^2O^2 + 2\dot{Cl} = \ddot{\Phi}\dot{Cl}^2$. Nach dieser Ansicht wird die Chlorisatinsäure

eine mit Indénoxydul gepaarte chlorige Säure $= C^{16}H^{10}N^{2}O^{2} + \dddot{\mathrm{Cl}} = \bar{I}y\dddot{\mathrm{Cl}}$, deren Sättigungscapacität der der chlorigen Säure entspricht.

Die Bichlorisatinsäure wird eine mit Porrindénchlorür gepaarte Chlorsäure $= C^{16}H^{8}N^{2}\mathrm{Cl} + \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{Cl}} = \Pi\varrho\,\mathrm{Cl} + \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{Cl}}$, und ihre Sättigungscapacität entspricht der der Chlorsäure.

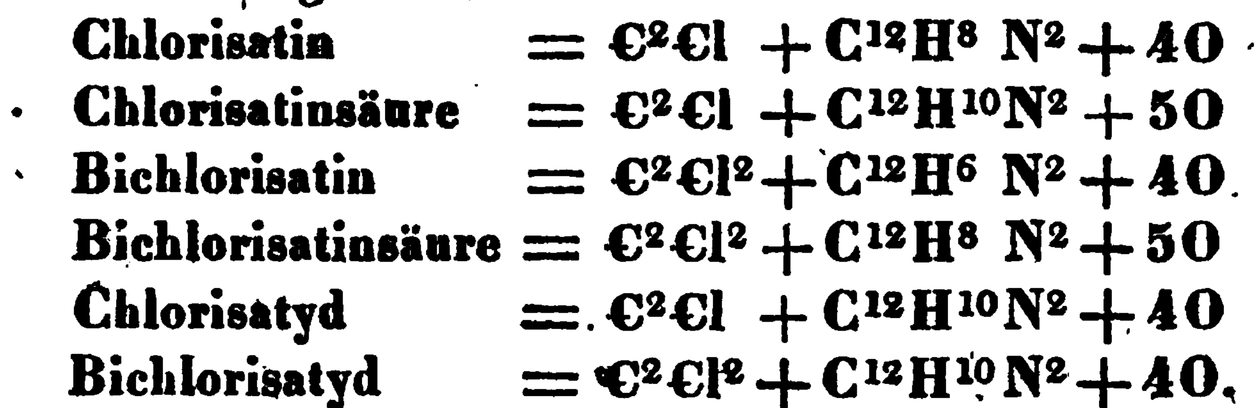
Die im vorigen Jahresberichte 1841, S. 425, angeführten, von Erdmann entdeckten Körper, welche er Chlorisatyd und Bichlorisatyd genannt hat, und welche durch Behandlung des Chlorisatins mit Ammoniumsulfhydrat, oder in Alkohol mit Schwefelwasserstoff enthalten werden, hat Erdmann zwei Mal wiederholt analysirt und nach der letzten Analyse für das Chlorisatyd die empirische Formel $C^{16}H^{10}N^{2}O^{4}Cl^{2}$ und für das Bichlorisatyd die Formel $C^{16}H^{8}N^{2}O^{4}Cl^{4}$ gegeben. Die vorhin vorschlagsweise angeführten Formeln passen auch für diese Körper, indem denn das Oxyd im Chlorisatyd Indénsesquioxydul und im Bichlorisatyd Porrindénoxydul wird.

Laurent gibt an, dass ihm die Darstellung derselben mit Ammoniumsulfhydrat nicht geglückt sei. Was er erhielt, waren entweder Schwefelverbindungen, die 30 Procent und darüber Schwefel enthielten, oder es war auch wieder unverändertes Chlorisatin.

Die Ansichten, welche ich im Vorhergehenden über die Zusammensetzung der Chlorverbindungen mittheilte, haben zum Zweck, wie ich bereits bemerkte, den angeführten Umstand zu erklären, dass die chlorisatinsauren und bi-

chlorisatinsauren Salze beim Erhitzen mit schwachem Feuer-Phänomen zerstört werden, was auszuweisen scheint, dass sie Säuren von Chlor enthalten, durch welche Ansicht ausserdem ihre Zusammensetzung mit der ganz deutlichen Verbindungsart des Porrindénoxydul-Amids und des salpetersauren Porrindénoxyduls analog wird. Es gibt jedoch noch eine andere Vorstellungsart, welche directer aus ihrer Bildung durch Substitution des Wasserstoffs durch Chlor angedeutet wird. Das Chlor tritt dann an der Stelle des Wasserstoffs in Verbindung mit Kohlenstoff, wodurch ein Chlorkohlenstoff entsteht, der in der Eigenschaft eines Paarlings mit dem Uebrigen in Verbindung bleibt. Solcher Verbindungen des Chlorkohlenstoffs mit Oxyden kennen wir viele, und um nicht die Grenzen der Producte der Metamorphosen des Indigo's zu überschreiten, will ich mich an die von Erdmann beschriebene Chloranilsäure $= \mathrm{C^6Cl^2O^3}$ halten (Jahresb. 1842, S. 381), welche offenbar $\mathrm{C^2Cl} + \ddot{\mathrm{C}}$ ist, d. h. eine Verbindung von Oxalsäure mit einem Chlorür, in welchem die Anzahl der Kohlenstoffatome doppelt so gross ist, wie die des Chlors. Wir kennen allerdings keine solche Chlorverbindung des Kohlenstoffs in isolirter Form, aber wir kennen auch nicht alle die Verbindungen, welche der Kohlenstoff mit Chlor bilden kann. Ein Beweis dafür liegt in dem von Erdmann entdeckten $\mathrm{C^{12}Cl^5}$, welches sich wie eine Säure mit Oxyden verbindet. Die Annahme von so beschaffenen Chlorkohlenstoffverbindungen ist also keine Ungereimtheit. Wenden wir dies zur Erklärung der Zusammensetzung der vorhin angeführten Chlor-

verbindungen an, so stellen sich folgende Zusammensetzungs-Verhältnisse heraus:



Chlorisatin	$= C^2Cl + C^{12}H^8 N^2 + 4O$
Chlorisatinsäure	$= C^2Cl + C^{12}H^{10}N^2 + 5O$
Bichlorisatin	$= C^2Cl^2 + C^{12}H^6 N^2 + 4O$
Bichlorisatinsäure	$= C^2Cl^2 + C^{12}H^8 N^2 + 5O$
Chlorisatyd	$= C^2Cl + C^{12}H^{10}N^2 + 4O$
Bichlorisatyd	$= C^2Cl^2 + C^{12}H^{10}N^2 + 4O.$

Aus dieser Zusammensetzungsart erklären sich ungezwungen die Bildung und die Zerstörung der Chlorisatinsäure durch Aufnahme oder Abscheidung von 1 Atom Wasser, was nach der ersteren Ansicht eine Umsetzung der Bestandtheile voraussetzt, die nicht so wahrscheinlich ist.

In Betreff der Chlorkohlenstoff-Verbindung, welche in dem Chlorisatin, in der Chlorisatinsäure und in dem Chlorisatyd enthalten ist, so ist sie ganz dieselbe, wie in der Chloranilsäure. Aber in Rücksicht auf die Chlorkohlenstoff-Verbindung, welche in dem Bichlorisatin, in der Bichlorisatinsäure und in dem Bichlorisatyd enthalten ist, so haben wir davon ein Beispiel in einer anderen Verbindung, nämlich in dem ebenfalls von Erdmann entdeckten Chloranil (am angef. Orte), welches $C^6Cl^4O^2 = C^2Cl^2 + 2\dot{C}$ ist; dasselbe nimmt bei der Einwirkung von Alkalien 1 Atom Sauerstoff auf und verliert dagegen 1 Aequivalent Chlor, wodurch es in Chloranisäure verwandelt wird.

Ist diese Ansicht von der Zusammensetzung der Chlorverbindungen die richtige, so haben wir hier 3 Radicale, welche alle 12 Atome Kohlenstoff und 2 Atome Stickstoff enthalten, während die Wasserstoffatome 6, 8 und 10 sind; diesen

Radicalen müssen eigne Namen gegeben werden, aber damit hat es noch keine Eile, so lange man noch unsicher über die Wahl der Ansicht ist. Erdmann's Trivialnamen sind ausserdem bequem anzuwenden.

Erdmann gibt an, dass das Chlorisatyd beim Erhitzen bis zu + 180° braun wird und Wasser abgibt, was bis zu + 220° fortdauert. Dann fängt Chlorisatin an sich zu sublimiren. Kocht man den braunvioletten Rückstand mit Alkohol aus, so löst sich in diesem Chlorisatin auf neben einer Portion von noch unverändertem Chlorisatyd, die durch Krystallisation erhalten werden können. Der Alkohol lässt ein braunes Pulver ungelöst zurück, welches er *Chlorindin* genannt hat. Es ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Salzsäure, löst sich aber in Kali, woraus dann Salzsäure einen gelben, in siedendem Wasser löslichen Niederschlag fällt. Die Zusammensetzungsformel, welche Erdmann für das Chlorindin gibt, gründet sich auf eine unrichtige ältere Formel für das Chlorisatyd, und kann also nicht richtig sein. Das Bichlorisatyd gibt ganz dieselben Producte und ein *Bichlorindin*, ähnlich dem Chlorindin.

Brom bildet ganz entsprechende Verbindungen; aber das *Bibromindin* ist schwarzroth, und wenn es mit Alkohol von Bibromisatyd befreit worden ist, so fängt es an sich mit rother Farbe in dem Alkohol aufzulösen. Die im Sieden gesättigte Lösung ist schön roth, enthält aber doch nur wenig davon aufgelöst, welches beim Erkalten wieder niederfällt.

Erdmann gibt ferner an, dass aus einer Lösung von Chlorisatyd in warmem Kalihydrat beim

Erkalten chlorisatinsaures Kali anschiesst. Die übrig bleibende gelbe Mutterlauge wird durch Wasser schwach getrübt, und gibt nach dem Filtriren mit Essigsäure einen gelben Niederschlag, der in siedendem Wasser auflöslich ist. Diese Säure ist nach seiner Ansicht isomerisch mit der Chlorisatinsäure, von der sie sich jedoch dadurch unterscheidet, dass sie nicht durch Wasser zersetzt wird. Die Säure verwandelt sich durch siedende Salzsäure in Chlorisatin, welches sich auflöst, und in Chlorindin, welches unaufgelöst zurückbleibt, in Gestalt eines dunklen violetten Pulvers. Das Kalisalz der Säure ist viel leichter löslich, als chlorisatinsaures Kali, und es krystallisirt nicht aus der Kalilösung, sondern es scheidet sich nach starker Concentrirung in Gestalt einer schweren Flüssigkeit ab. Die Salze von Baryt, Bleioxyd und Kupferoxyd werden niedergeschlagen, aber sie lösen sich in siedendem Wasser und fallen daraus beim Erkalten wieder pulverförmig nieder.

In Bezug auf diese isomerische Modification der Chlorisatinsäure bemerke ich, dass die Schwefelsäure auch zwei verschiedene gelbe gepaarte Säuren mit den Producten der Metamorphose des Indigo's liefert, und dass eine jede der übrigen von diesen zwei isomerische Modificationen hat.

Das Bichlorisatyd zeigt mit Kali ein etwas anderes Verhalten als das Chlorisatyd. Man erhält aus der Auflösung in Kali ein gelbes Salz angeschossen, welches im Ansehen dem bichlorisatinsauren Kali ähnlich ist, aber dessen Säure nicht die Eigenschaften der Bichlorisatinsäure hat. Sie wird nämlich nicht, wie diese,

zersetzt, wenn man sie aus ihren Salzen in einer Wasserlösung durch eine stärkere Säure von ihrer Basis abscheidet, sondern sie fällt in Gestalt eines hellgelben Pulvers nieder, welches in siedendem Wasser löslich ist, und aus dieser Lösung beim Erkalten in gelben Flocken niederfällt. Diese Säure muss mit der Bichlorisatinsäure isomerisch sein.

Das *Kalisalz* ist dem bichlorisatinsaurem Kali ähnlich, und es löst sich leicht in Wasser und in Alkohol. Das *Barytsalz* fällt in gelben Flocken nieder, die sich in siedendem Wasser lösen und daraus beim Erkalten in gelben Krystallen anschiessen.

Das *Bleioxydsalz* ist dem vorhergehenden ähnlich, aber es fällt beim Erkalten der Lösung pulverförmig nieder. Das *Kupferoxydsalz* ist ein braungelber Niederschlag, der sich in siedendem Wasser auflöst. Das *Silberoxydsalz* ist ein hellgelber, flockiger Niederschlag, der durch Kochen mit Wasser braun wird.

Die Kalilösung, aus welcher das Kalisalz der vorhergehenden Säure angeschossen ist, enthält, ausser einem Rest von diesem Salz, noch einen anderen Körper aufgelöst, der mit der Säure gleichzeitig durch Salzsäure ausgefällt wird, mit Zurücklassung einer sauren gelben Lösung. Kocht man den Niederschlag mit Wasser, so löst sich die Säure auf, während ein violetter Körper zurückbleibt, der Bichlorindin ist. Die abfiltrirte saure gelbe Lösung enthält Bichlorisatinsäure, welche sich in kurzer Zeit zersetzt, eine dunklere Farbe annimmt und Bichlorisatin absetzt.

Erdmann hat ausserdem einige Versuche über

das Verhalten des Chlorisatins und des Bichlorisatins gegen Salpetersäure, Ammoniak und Schwefelalkalien angestellt, aber die dabei erhaltenen Producte sind von ihm noch zu wenig studirt worden.

Laurent hat das Chlorisatin in siedendem wasserfreien Alkohol aufgelöst und die erhaltene Lösung mit trocknem Ammoniakgas gesättigt; nach einigen Stunden setzten sich daraus gelbe Krystalle in sechsseitigen Blättern ab, die mit Alkohol abgewaschen wurden.

Diese Krystalle sind unlöslich in Wasser, wenig löslich in siedendem Alkohol und in Aether. Sie verhalten sich wie eine Amidverbindung. Schon siedendes Wasser entwickelt daraus Ammoniak, Salzsäure bildet mit ihnen Salmiak, und Kali, welches sie mit rother Farbe auflöst, entwickelt dabei Ammoniak und setzt nach dem Erhitzen damit beim Erkalten chlorisatinsaures Kali ab.

Sie wurden zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	52,9	32	53,1
Wasserstoff	2,8	20	2,7
Stickstoff	15,6	8	15,7
Sauerstoff	—	4	8,9
Chlor	—	4	19,6.

Nimmt man diese Berechnung als richtig an, ungeachtet der Chlorgehalt nicht durch Versuche bestimmt wurde, so besteht dieser Körper aus Porrindénoxyd-Amid, verbunden mit Porrindénchlorür-Amid $= (C^{16}H^{6}N^{2}O^{4} + \bar{N}\bar{H}^{2}) + (C^{16}H^{6}N^{2}\bar{C}l + \bar{N}\bar{H}^{2}) = \ddot{\bar{\Pi}}\varrho\,\bar{N}\bar{H}^{2} + \bar{\Pi}\varrho\,\bar{C}l\bar{N}\bar{H}^{2}$. Laurent nennt sie *Iméchlorisatine*, und gibt dafür die Formel $C^{16}H^{8}N^{2}Cl^{2}O^{2} + 2NH$.

Laurent fand, dass sich Chlorisatin beim Kochen mit einem Gemenge von kaustischem Ammoniak und Alkohol auflöst, und dass die Flüssigkeit in einigen Tagen braungelbe Körner absetzt, von denen man noch mehr erhält, wenn man sie mit Wasser verdünnt. Wird das auf diese Weise Abgeschiedene mit Alkohol gekocht, so bleibt ein röthliches Pulver zurück, welches unlöslich in Wasser ist, sich wenig löst in Alkohol und in Aether, und welches sich nicht durch Salzsäure verändert. Laurent hat den Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff darin bestimmt, und es *Imachlorisatinase* genannt. Er gibt dafür die Formel $C^{16}H^{8}N^{2}O^{3}Cl^{2} + NH$. Nach metaleptischen Ansichten wäre es, wenn das Atom verdoppelt wird, Polindénoxyd, worin 4 Atome Wasserstoff gegen 4 Atome Chlor ausgewechselt sind. Aber es lohnt nicht der Mühe, auf so unausgeführte analytische Versuche rationelle Formeln zu gründen.

Als Laurent wasserfreien Alkohol mit Bibromisatin im Ueberschuss kochte, und hierauf die warme Flüssigkeit mit Ammoniakgas sättigte, so fielen beim Erkalten derselben gelbe Flitter und darauf ein rothes Pulver nieder. Die Flüssigkeit wurde von den Flittern abgeschieden, ehe diese anfingen sich abzusetzen. Die Flitter sind unlöslich in Wasser und beinahe auch in Alkohol und Aether. Nach einer Bestimmung des Kohlenstoffs, Wasserstoffs und Stickstoffs derselben, berechnet er ihre Zusammensetzung zu $C^{16}H^{6}N^{2}O^{3}Br^{4} + NH$. Aber vergleicht man den berechneten Wasserstoffgehalt mit dem gefundenen, so zeigt sich in dem letzteren ein Ueberschuss, welcher gerade

H^8 in der Formel entspricht, und ausserdem hat die Analyse $\frac{1}{2}$ Procent Kohlenstoff zu wenig gegeben. Er nennt sie *Imabromisatinèse*. Ausserdem erwähnt er einer Acide amasatique und einer Acide imachlorisatinasique, welche ebenfalls bei der Behandlung des Chlorisatins mit Alkohol und Ammoniak erhalten werden sollen, über aber welche keine Einzelheiten mitgetheilt worden sind.

Laurent fügt hinzu, dass Erdmann's Chlorindopténsäure (Jahresb. 1842, S. 376) identisch sei mit seiner auf anderem Wege erhaltenen Acide chlorophénisique, welche unter den Producten der trocknen Destillation aufgeführt werden soll.

Seit Liebig's und Wöhler's gemeinschaftlicher Arbeit über die Metamorphosen der Harnsäure, und seit Bunsen's Untersuchungen über die Kakodylverbindungen, ist gewiss keine, für die Theorie der organischen Chemie so wichtige Arbeit ausgeführt worden, wie diese über die Metamorphosen des Indigo's. Die Wissenschaft ist den Chemikern, welche sie studirt haben, grossen Dank schuldig, und dieser Dank wird sich durch ein fortgesetztes Studium derselben noch vergrössern, denn die Arbeit ist bei weitem noch nicht zur Hälfte vollendet.

Laurent's Arbeit überrascht durch den Reichthum an neuen Verbindungen, die characteristisch beschrieben worden, so wie durch die grosse Anzahl von Analysen, welche sorgfältig angestellt worden zu sein scheinen, und deren Resultate so, wie sie ausfielen, angegeben worden sind, ohne sie den Formeln künstlich näher zu bringen, so dass sie auch nach Ansichten bearbeitet werden können, welche nicht mit den seinigen über-

einstimmen, die, gleich seiner Nomenklatur, wohl schwerlich bei anderen Chemikern als den blinden Vertheidigern der metaleptischen Ansichten das Bürgerrecht erhalten dürften.

Der am schwierigsten nach einfachen und einigermaassen rationellen Ansichten zu erklärende Theil betrifft die Körper, in welchen sich Salzbilder mit Producten der Metamorphosen verbunden haben, und wovon die metaleptischen Ansichten eine so einfach darstellbare Erklärung geben, dass sie gerade durch diese Einfachheit überreden, dabei stehen zu bleiben. Aber mit diesen Erklärungen verhält es sich eben so, wie wenn Jemand sagen wollte, die Ameisensäure sei eine Kohlensäure, in welcher 1 Atom Sauerstoff durch 1 Aequivalent Wasserstoff substituirt sei. Die Erklärung ist einfach, aber deshalb doch nicht richtig. Ich vermuthe, dass mehrere von den gepaarten Schwefelsäuren, welche Producte der Metamorphosen des Indigo's enthalten, und welche ich in der dritten deutschen Auflage meines Lehrbuchs der Chemie, Th. VII, S. 226 angeführt habe, gerade dieselben Körper als Paarlinge der Schwefelsäure enthalten, welche hier mit Chlor in Verbindung getreten sind, und dass durch das Studium der Zusammensetzung dieser gepaarten Schwefelsäuren der Schlüssel zu diesem Räthsel gefunden werden kann, denn die Substitution des Wasserstoffs durch Schwefelsäure oder durch einen anderen Oxydationsgrad des Schwefels ist nicht so leicht annehmbar, wie durch Chlor, und wir haben so viele wohlbekannte ähnliche Schwefelsäuren, die uns als Analogieen zur Leitung dienen können, während sie uns in

Betreff der Chlorverbindungen fast ganz mangeln. Ich wünsche die Chemiker auf die Wichtigkeit der Analysen dieser gepaarten Schwefelsäuren und deren Salze aufmerksam machen zu dürfen.

Bevor ich die Metamorphosen des Indigo's verlasse, will ich sie hier, zur leichteren Uebersicht ihres wechselseitigen Zusammenhangs, tabellarisch aufstellen, und die Benennungen von Laurent und Erdmann hinzufügen:

1. Oxyde.



Indén $= C^{16}H^{10}N^{2} = I\nu$.

Indénoxydul	$\dot{I}\nu$	Indigblau.
Indénoxyd	$\ddot{I}\nu$	Isatine L. Isatin E.



Isatén $= C^{16}H^{12}N^{2} = I\sigma$.

Isaténoxydul	$\dot{I}\sigma$	Reducirter Indigo.
Isaténsesquioxydul	$\ddot{\bar{I}}\sigma$	Isatyd E.
Isaténoxyd	$\ddot{I}\sigma$	Isathyde L.
Isaténsäure	$\dddot{I}\sigma$	Acide isatique. Isatinsäure
Isaténoxysulfuret	$\ddot{I}\sigma + \overset{\prime\prime\prime}{I}\sigma$	Sulfésathyde.
— — —	$3\ddot{I}\sigma + \overset{\prime\prime\prime}{I}\sigma$	Sulfasathyde.



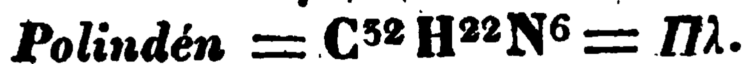
Rosindén $= C^{32}H^{24}N^{4} = P\sigma$.

Rosindénoxyd	$\dddot{P}\sigma$	Indine L. Indin E.



Rubindén $= C^{32}H^{24}N^{6} = P\beta$.

Rubindénsäure	$\ddddot{P}\beta$.	Acide imasatique L.



Polindén $= C^{32}H^{22}N^{6} = \Pi\lambda$.

Polindénoxyd	$\dddot{\Pi}\lambda$.	Imasatène L.



Xanthindén $= C^{32}H^{26}N^{4} = \Xi\vartheta$.

Xanthindénoxyd	$\ddot{\Xi}\vartheta$.	Hydrindine L.

2. Chlorhaltige Verbindungen.



Porrindén $= C^{16}H^{8}N^{2} = \Pi\varrho$



Fulvindén $= C^{16}H^{6}N^{2} = \varphi$.

Basisches unterchlorigsaures Indénsesquioxydul	$\overline{I\nu}\,\dot{Cl}$	Chlorisathydase L. Chlorisatyd E.
Indénoxydul-Chlorigsäure	$I\nu\,\overset{..}{Cl}$	Acide Chlorisatinasique. Chlorisatinsäure.
Unterchlorigsaures Porrindénoxydul . . .	$\ddot{\Pi}\varrho\,\dot{Cl}^2$	Chlorisatydèse. Bichlorisatyd.
Salpetersaures Porrindénoxydul	$\ddot{\Pi}\varrho\,\overset{...}{N}$	Nitrindine.
Porrindénoxydul-Amid	$\ddot{\Pi}\varrho\,NH^2$	Imésatine.
Basisches unterchlorigsaures Porrindénsesquioxydul	$\overline{\Pi\varrho}\,\dot{Cl}$	Chlorisatinase. Chlorisatin.
Porrindén-Chlorsäure	$\Pi\varrho\,\dot{Cl} + \overset{..}{Cl}$	Acide chlorisatinèsique. Bichlorisatinsäure.
Unterchlorigsaures Flavindénoxydul . . .	$\ddot{\varphi}\,\dot{Cl}^2$	Chlorisatinèse. Bichlorisatin.

3. Radicale mit vermindertem Kohlenstoffgehalt.



Anilindén $= C^{14}H^{12}N^2 = A\nu$.

Anilindénsäure . . . . . . $\ddot{A\nu}$ . . . Anthranilsäure Fritzsche.



Chrysindén $= C^{28}H^{20}N^4 = X\varrho$.

Chrysindénsäure . . . . . . $\ddot{X\varrho}$ . . . Chrysanilsäure Fritzsche.

Eigenthümliche krystallisirte Pflanzenstoffe Salicin.

Stenhouse *) hat gefunden, dass Salicin durch Kochen mit braunem Bleisuperoxyd auf Kosten von Sauerstoff des letzteren zum Theil in Ameisensäure zersetzt wird, die sich, gleichwie ein anderer Theil unzersetztes Salicin, mit dem reducirtem Bleioxyd verbindet, wodurch ameisensaures Bleioxyd und Salicin-Bleioxyd entstehen, die sich beide in der Flüssigkeit auflösen.

Wird Salicin mit seiner halben Gewichtsmenge kaustischer Kalkerde vermischt und dann der trocknen Destillation unterworfen, so erhält man in

*) L. and E. Phil. Mag. XIX, 39.

der Vorlage ein schweres, röthliches, dem Kreosot ähnlich riechendes Oel und ein wenig Wasser. Das Oel wurde durch Rectification farblos, und lieferte dann bei einer nochmaligen Rectification, wobei das zuerst und das zuletzt Uebergehende besonders aufgesammelt wurde, als mittelstes Product ein Oel, welches nach dem Trocknen mit Chlorcalcium folgende Eigenschaften besass: Es ist farblos, ölartig, hat 1,0212 specif. Gewicht (bei einer nicht angegebenen Temperatur), fängt bei $+ 122^0\frac{1}{4}$ an zu sieden, worauf der Siedepunkt allmälig auf $+ 129^0$ steigt. Es löst sich in Schwefelsäure mit röthlicher Farbe und schwärzt die Säure in der Wärme unter Entwickelung von schwefliger Säure. Durch Salpetersäure wird es mit Heftigkeit zersetzt. Alkali wirkt in der Kälte nicht darauf ein, aber in der Wärme verwandelt es sich dadurch in eine dunkle harzige Masse. Es wurde aus 75,59 Kohlenstoff, 7,72 Wasserstoff und 16,60 Sauerstoff zusammengesetzt gefunden, was vollkommen der Zusammensetzung des Kreosots entspricht. Aber in Rücksicht auf seinen Siedepunkt, sein specif. Gewicht und auf sein Verhalten zu Alkalien ist es von Kreosot verschieden.

Boullier*) gibt in Rücksicht auf die Bereitung des Phloridzins an, dass man es auch aus der Rinde des Stamms und der Aeste von Apfel- und Birnbäumen, so wie auch aus der Rinde von der Vogelkirsche (Cerasus Avium) gewinnen kann. Er empfiehlt alle Erde, die der Rinde anhängen kann, wohl abzuspülen, und dasselbe Decoct mit Phloridzin.

*) Journ. de Ch. Med. 2 Ser. VII, 520.

neuen Portionen von der Rinde zu kochen, bis es gesättigt ist, worauf es, kochend filtrirt, schon nach 6 Stunden fast farbloses Phloridzin absetzt.

Piperin. Varrentrapp und Will *) haben durch die neue Bestimmungsmethode des Stickstoffs ausgemittelt, dass der Stickstoffgehalt des Piperins ungefähr 4,61 Procent entspricht. Sie leiteten trocknes Salzsäuregas über lufttrocknes Piperin und fanden, dass 100 Th. Piperin 13,05 Th. Salzsäuregas absorbiren, wonach sein Atomgewicht zu 3490 ausfällt. Diese Verbindung mit Salzsäure liess, in Alkohol aufgelöst und mit Platinchlorid im Ueberschuss vermischt, nach der freiwilligen Verdunstung eine schön orangegelbe, warzenförmig angeschossene Masse zurück, die nach dem Auswaschen mit ätherhaltigem Alkohol, worin sie jedoch nicht unlölich ist, ein platinhaltiges, citronengelbes Pulver zurückliess, welches bei der Analyse variirende Platingehalte gab, die ein höheres Atomgewicht voraussetzen. Sie nehmen daher die nach Regnault's Analyse berechnete Formel $= C^{34}H^{38}N^{2}O^{6}$ (Atomgewicht $= 3613$) als die wahrscheinlich richtige an, wiewohl sie 0,3 Procent Stickstoff mehr voraussetzt, als sie als Maximum gefunden haben, was bei dieser Formel eine Unsicherheit ausweist, besonders da die aus der Salzsäure-Verbindung abgeleitete Formel ebenfalls niedriger ausgefallen ist. Im Uebrigen muss bemerkt werden, dass Regnault's Analyse mit folgenden Atomverhältnissen übereinstimmt:

*) Ann. der Ch. u. Pharm. XXXIX, 284.

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	72,33	35	72,26
Wasserstoff	6,84	40	6,74
Stickstoff	4,94	2	4,78
Sauerstoff	15,89	6	16,32,

$= C^{35}H^{40}N^2O^6$. Atomgewicht $= 3702,3$.

Inzwischen scheint aus ihren Versuchen zu folgen, dass das Piperin in die Klasse der vegetabilischen Salzbasen gehört, wiewohl es dann eine der schwächsten sein würde. Dies verdient jedoch besser studirt zu werden.

Hesperidin.

Jonas*) hat angegeben, dass wenn man grüne, unreife Pomeranzen einige Monate lang in jungem, sogenannten Landwein, dem ein wenig Spiritus zugesetzt worden ist, aufbewahrt, sie sich während dieser Zeit aussen mit einem mässigen Ueberzug von Hesperidin-Krystallen umgeben, der beim Schütteln davon abfällt und dann wie Magnesia aussieht. Löst man ihn in kochendem Wasser, so schiesst er daraus beim Erkalten in Nadeln an.

Das auf diese Weise erhaltene Hesperidin löst sich nicht in Salzsäure auf, aber es löst sich in siedender Essigsäure mit gelbgrüner Farbe. Aus dieser Lösung fällt Alkohol, nach Jonas, eine Verbindung des Hesperidins mit der Säure, die sich zu warzenähnlichen Krystallen vereinigt, die sich in Wasser auflösen, bitter schmecken, und aus der Lösung in Wasser nicht wieder anschiessen, sondern zu einer gummiähnlichen Masse eintrocknen. Es löst sich in Alkalien, auch in Ammoniak, mit grüngelber Farbe, und Säuren schla-

*) Archiv der Pharm. XXVII, 186.

gen es daraus nieder, aber gelb gefärbt, was ein Product der Metamorphose auszuweisen scheint. Sättigt man Kali oder Natron damit, so erhält man eine tief pomeranzenrothe Lösung, die beim Verdünnen mit Wasser dasselbe ziegelroth gefärbt absetzt. Diese Umstände scheinen für eine Verwandlung des Hesperidins zu sprechen, was genauer untersucht zu werden verdient. Vielleicht ist die gelbe Farbe in der Epidermis der Pomeranzen die Folge der Metamorphose dieses Körpers in einen gelben Farbstoff.

Im Uebrigen scheint man unter dem Namen Hesperidin zwei krystallisirende Körper zusammen zu werfen, die nicht identisch sind. Jonas's Angaben stimmen mit denen von Widnmann überein; aber das Hesperidin, was der Entdecker, Lebreton, beschrieben hat, ist so wenig in siedendem Wasser löslich, dass es davon 600 Theile nöthig hat, während sich das von Widnmann in 10 Theilen auflöst.

Caryophyllin. Mylius *) hat das Caryophyllin untersucht, welches sich aus der Tinctura Caryophyllorum absetzt. Bekanntlich setzt sich zuweilen aus Nelkenöl ein krystallisirter Stoff ab, wenn man dasselbe lange Zeit aufbewahrt, von dem man nicht weiss, ob er dieses oder vielleicht der krystallisirte Körper ist, welchen Bonastre Eugenin genannt hat. Um demnächst zu einer bestimmteren Vergleichung der auf verschiedenen Wegen erhaltenen Krystalle zu gelangen, so hat Mylius die Eigenschaften desjenigen Körpers genauer bestimmt, welcher aus der Tinctur erhalten wird, nachdem

*) Journ. f. pract. Ch. XXII, 105.

er ihn mit kaltem Spiritus gewaschen und mehrere Male mit siedendem Alkohol umkrystallisirt hatte.

Er bildet farblose Krystalle, ist geruch- und geschmacklos, unlöslich in Wasser, wenig löslich in Spiritus, leichter löslich in siedendem Alkohol, leicht löslich in Aether. Alkalien und verdünnte Säuren wirken nicht darauf ein. Concentrirte Salpetersäure scheint ihn nicht anzugreifen. Von concentrirter Schwefelsäure wird er gelb, blutroth, carminroth und zuletzt braun, unter Entwickelung von schwefliger Säure. Aber wird dabei Wärme vermieden, so kann das Caryophyllin durch Verdünnung farblos wieder erhalten werden. Bei + 280° fängt er an schwach zu verdunsten und zu sublimiren, ohne dass er schmilzt oder sich färbt. Bei + 320° fängt er an zusammen zu sintern, ist aber bei + 330° noch nicht flüssig geworden. In höherer Temperatur schmilzt er und erstarrt, wenn man ihn dann sogleich abkühlt, in Krystallen. In noch stärkerer Hitze fängt er an sich zu verändern, und dann erstarrt er beim Erkalten zu einer durchsichtigen mit vielen Rissen zerspringenden Masse Dies Zerspringen geschieht um so mehr, je höher die Temperatur war. Aber dann ist er nicht mehr unverändert; er löst sich nämlich jetzt viel leichter in Spiritus und hat sich, wenigstens theilweise, in einen bitter und zusammenziehend schmeckenden Körper verwandelt. Auf einem flachen Gefäss, z. B. auf einer Schale, lässt er sich zwischen + 280° und 290° gänzlich sublimiren, ohne dabei zu schmelzen oder sich zu färben. Mylius analysirte ihn durch Verbren-

nung und fand Dumas's Formel = $C^{20}H^{52}O^{2}$ vollkommen bestätigt. Er ist demnach ein Oxyd von dem im Nelkenöl enthaltenen indifferenten Oel, welches = $C^{20}H^{32}$ ist.

Mylius bemerkt, dass ich in meinem Lehrbuche, Th. VI, S. 625, die Angaben von Dumas über das Caryophyllin unrichtig auf den Körper bezogen habe, welcher sich aus dem Oel absetzt, während sie dem angehören, der sich aus der Tinctur abscheidet, und mit welchem Dumas's Versuche angestellt wurde.

Anemonin und Anemoninsäure.

Im Jahresberichte 1841, S. 382 und 317, führte ich Löwig's Analysen des Anemonins und der, durch Einwirkung von Alkalien daraus entstehenden Säure an. Darüber ist eine neue Untersuchung von Fehling *) angestellt worden, welche darlegt, dass Löwig's Angaben über beide fehlerhaft sind.

Fehling's Versuche zeigen, dass das Anemonin nicht zu den flüchtigen Oelen gezählt werden kann, weil es, ungeachtet man es durch Destillation mit Wasser erhält, doch nicht flüchtig ist. Wahrscheinlich ist es das Product der Metamorphose eines flüchtigen Körpers, indem es sich erst nach längerer Zeit aus dem destillirten Wasser absetzt, in welchem es dann unlöslich ist.

Es erweicht noch unter + 150°, aber bei dieser Temperatur fängt es an sich zu zersetzen, unter Entwickelung von Wasserdämpfen und eines scharfen, reizenden Geruchs, worauf der Rückstand gelb und fest ist. Darauf beginnt erst über + 300° eine neue Zersetzung, bei welcher

---

*) Ann. der Ch. u. Pharm. XXXVIII, 278.

zuletzt viel Kohle zurückbleibt. Wasser löst im Kochen nur eine Spur von dem Anemonin auf, kalter Alkohol nimmt sehr wenig, kochender Alkohol weit mehr davon auf, und dies schiesst daraus beim Erkalten in farblosen nadelförmigen Krystallen an. Aether löst auch im Kochen sehr wenig davon auf. Diese Lösungen reagiren nicht auf Lackmuspapier. Es verbindet sich mit Alkalien und Salzbasen. Die Alkalien können dadurch ganz neutralisirt werden, aber dabei verändert sich das Anemonin, die Lösung in Alkali ist gelb und die neue Verbindung krystallisirt nicht. Säuren scheiden daraus einen gelben Körper ab, der in Wasser löslich ist und beim Eintrocknen der Lösung gummiähnlich zurückbleibt. Kocht man das Anemonin mit Bleioxyd und Wasser, so verbinden sie sich, und man erhält eine im Wasser lösliche Verbindung, die beim Erkalten in Krystallen anschiesst, welche ein wenig freies Anemonin enthalten, das sich leicht durch Alkohol daraus entfernen lässt, indem in diesem das Bleisalz nicht löslich ist. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Für sich.			Bleioxydverbindung.		
	Gefund.	At.	Berechn.	Gefund.	At.	Berechn.
Kohlenstoff	62,879	15	62,932	36,127	15	35,62
Wasserstoff	4,169	12	4,111	2,677	12	2,32
Sauerstoff	32,952	6	34,957	18,629	6	18,70
			Pb	42,567	1	43,36,

$C^{15}H^{12}O^{6}$. Atomgewicht = 1825,446. Beim Fällen der Lösung des Bleisalzes mit Alkohol bildete sich eine andere Bleioxydverbindung, die 2 Atome Bleioxyd enthielt.

Der gelbe im Wasser lösliche Körper, in welchen das Anemonin durch Behandlung mit kaustischen Alkalien verwandelt wird (Löwig's Anemoninsäure) soll nach des Letzteren Angabe dadurch entstehen, dass 1 Atom Anemonin die Bestandtheile von 1 Atom Wasser aufnimmt. Fehling bereitete ihn nach Löwig's Methode durch Auflösung des Anemonins in Barytwasser, worauf er die freie Baryterde durch Kohlensäure ausfällte und die Anemoninsäure durch essigsaures Bleioxyd abschied, wodurch ein hellgelber Niederschlag erhalten wurde. Die Analyse desselben gab:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	27,01	9	27,13
Wasserstoff	2,19	8	1,97
Sauerstoff	16,05	4	16,05
Bleioxyd	54,75	1	55,06

$= \dot{P}b + C^9H^8O^4$. Die kohlensaure Baryterde, welche aus der Baryterde abgeschieden wurde, war gelb gefärbt. Sie wurde in Essigsäure gelöst, aus dieser Lösung die Baryterde genau durch Schwefelsäure ausgefällt, die Lösung filtrirt und verdunstet, wobei ein gelber, krystallisirender Körper zurückblieb, der ausser der Anemoninsäure, in geringer Menge durch die Einwirkung des Baryts auf Kosten des Anemonins gebildet worden war.

Die von Schwarz schon früher entdeckte Anemoninsäure, welche ausserdem bei der Bereitung des Anemonins erhalten wird, und welche nicht krystallisirt, fand Fehling zusammengesetzt aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	59,35	30	59,47
Wasserstoff	4,51	26	4,21
Sauerstoff	36,14	14	36,32.

Sie kann also durch die Verbindung von 2 Atomen Anemonin mit 1 Atom Sauerstoff und 1 Atom chemisch gebundenen Wassers entstanden sein, $= C^{30}H^{24}O^{13} + \dot{H}$.

Eigenthümlicher krystallisirender Körper aus der Paris quadrifolia.

Walz *) hat aus der Paris quadrifolia, vorzüglich aus den Blättern derselben, einen eigenthümlichen krystallisirenden Körper ausgezogen, der viel Aehnlichkeit mit dem Smilacin hat. Man erhält ihn aus dem ausgepressten Saft, wenn man ihn mit Ammoniak fällt und dem Niederschlag mit Aether extrahirt. Das Ungelöste wird in siedendem Alkohol aufgelöst, die Lösung mit Blutlaugenkohle digerirt, filtrirt und zur Krystallisation verdunstet. Aus dem ausgepressten Rückstand kann noch viel davon ausgezogen werden.

Er krystallisirt in atlasglänzenden Schuppen oder in langen Nadeln, hat anfänglich keinen Geschmack, der aber nach einer Weile beissend wird, aber nicht bitter. Er ist in kaltem Wasser wenig löslich, löst sich aber in siedendem etwas mehr, und fällt beim Erkalten in feinen, schimmernden Krystallschuppen wieder nieder. Er löst sich leicht in Alkohol, auch in wasserhaltigem, und fällt daraus durch Wasser krystallinisch nieder. Die Lösung schmeckt höchst beissend. In Aether ist er wenig löslich. Die Lösung in Alkohol und in warmem Wasser schäumt stark. Er

*) Pharm. Centralbl. 1841, S. 690.

ist völlig neutral und scheint mit gewöhnlichen Reagentien keine Veränderungen hervorzubringen.

Die beste Methode, diesen Körper aus der Pflanze in grösster Menge zu erhalten, ist folgende: Man zerstösst die trockne Pflanze zu einem groben Pulver, extrahirt dieses in der Real'schen Presse mit Wasser, welches mit 1 Procent Essigsäure vermischt worden ist, presst das Ungelöste stark aus und laugt es dann mit Alkohol von 0,85 specif. Gewicht so lange aus, als das Durchgehende einen beissenden Geschmack besitzt. Dann wird der Alkohol zur Hälfte abdestillirt, der Rückstand mit $\frac{1}{4}$ Wasser vermischt, mit Blutlaugenkohle digerirt, bis die Flüssigkeit nur noch schwach grünlich ist, einen Augenblick aufgekocht und heiss filtrirt, worauf der eigenthümliche Körper beim Erkalten auskrystallisirt, wiewohl er sich nur langsam absetzt. Die davon abfiltrirte Mutterlauge gibt beim Verdunsten des Alkohols noch mehr davon, aber dies ist nicht weiss, sondern es muss durch Waschen mit Aether von anhängendem Blattgrün befreit werden. Zuletzt wird alles in starkem Alkohol aufgelöst und daraus krystallisiren gelassen.

Theobromin. Woskresensky *) hat in den Cacaobohnen einen neuen krystallisirenden Körper entdeckt und denselben *Theobromin* genannt. Die Cacaobohnen, so wie sie im Handel vorkommen, werden im Wasserbade eine längere Weile mit Wasser behandelt, die Lösung filtrirt, mit essigsaurem Bleioxyd gefällt, filtrirt, von aufgelöstem Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff befreit, bis zur Trockne

*) Journ. f. pract. Ch. XXIII, 394.

verdunstet, und der dann zurückbleibende weisse Rückstand bis zur Sättigung in siedendem Alkohol gelöst, woraus sich beim Erkalten ein weisses krystallinisches Pulver absetzt, welches einen schwachen Stich in's Rothe hat, aber durch neue Behandlung mit Alkohol ziemlich weiss und rein erhalten wird. Bis zu $+100^0$ erhitzt verliert es nur 0,81 von 1 Proc. Wasser, und verträgt dann eine Temperatur bis zu $+250^0$, ohne sich zu verändern, aber bei dieser Temperatur wird es braun und in einer noch höheren gibt es ein krystallinisches Sublimat mit Zurücklassung von ein wenig Kohle. Es ist wenig löslich in kaltem Wasser, kochendes löst eine bemerklichere Menge davon auf und wird beim Erkalten opalisirend. Es löst sich in Alkohol, und ist in Aether weniger löslich als in Wasser. Es verbindet sich weder mit Säuren noch mit Alkalien. Dagegen verbindet es sich mit Gerbsäure, die es im Ueberschuss auflöst. Die Verbindung ist in Alkohol und in siedendem Wasser löslich. Eine Lösung des Theobromins in Alkohol gibt mit Quecksilberchlorid einen weissen, krystallinischen Niederschlag, der in Wasser und in Alkohol schwer löslich ist.

Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	46,705	9	46,436
Wasserstoff	4,515	10	4,211
Stickstoff	35,381	6	35,853
Sauerstoff	13,399	2	13,500,

$= C^9H^4N^4O^2 + NH^3$. Atomgewicht $= 1481,43$. Die Verbindung mit Gerbsäure und der Niederschlag mit Quecksilberchlorid scheinen auszuweisen, das es eine vegetabilische Salzbasis ist,

Woskresensky's Erklärung entgegen, dass es sich nicht mit Säuren verbinde, so dass es sich wohl nach einem genaueren Studium jenen hinzugesellen dürfte, gleichwie das Thein.

Krystallisirter Körper aus Lactuca sativa.

Pagenstecher*) hat angegeben, dass sich aus einem Alkohol-Extract von getrocknetem Lactuca sativa nach längerer Aufbewahrung Krystalle von Salpeter absetzen, und dass das Extract durch Anziehung von Wasser dünnflüssiger wird. Durch Leinwand davon abgeschieden, im Wasserbade wieder eingetrocknet und mit Alkohol von 95 Procent behandelt, trennt es sich in einen unlöslichen schwarzbraunen und in einen löslichen Theil. Der Alkohol bekommt eine hellbraune Farbe, die mit Blutlaugenkohle weggenommen werden kann, worauf er bei freiwilliger Verdunstung einen halbweichen, krystallinischen Rückstand liefert, der einen bitteren, aber nicht unangenehmen Geschmack besitzt. Er hat einen Stich ins Braune, kann aber durch Waschen mit kleinen Quantitäten Alkohol, worin er jedoch nicht unlöslich ist, weiss erhalten werden. Er ist neutral, gibt keine salzartige Verbindungen, weder mit Säuren noch mit Basen. Er ist in Wasser und in Alkohol, aber nicht in Aether und in flüchtigen Oelen auflöslich. Durch Schwefelsäure und durch Salpetersäure wird er zersetzt. Dieser Körper unterscheidet sich von dem Lactucin durch die gelbe Farbe und durch die Leichtlöslichkeit des letzteren in Aether.

Syringin.

Bernays**) hat in den Blättern, Schösslin-

*) Buchn. Repert. XXXIII, 17.

**) Ibid. XXIV, 348.

gen und der Rinde von Syringa vulgaris einen eigenthümlichen krystallisirenden Körper entdeckt und denselben *Syringin* genannt. Aus der Rinde wurde er durch zweimal wiederholtes Auskochen mit Wasser erhalten. Das filtrirte Decoct wurde mit Bleiessig gefällt, filtrirt, durch Schwefelwasserstoff von Blei befreit, filtrirt, bis zur Syrupdicke verdunstet und mit Alkohol von 90 Proc. vermischt, wodurch Gummi und andere Stoffe abgeschieden wurden. Die Alkohollösung wurde abgegossen, der Alkohol daraus abdestillirt, die rückständige Flüssigkeit zur Syrupdicke verdunstet und in Ruhe gelassen. Nach 24 Stunden hatte er sich in einen Brei von glänzenden Krystallnadeln verwandelt, die auf Leinwand gesammelt, durch Waschen mit ein wenig kaltem Wasser von der Mutterlauge befreit und dann getrocknet wurden. Aus 3 Pfd. Rinde wurden 2 Drachmen Syringin erhalten.

Es bildet weisse, glänzende prismatische Krystalle, die sich gewöhnlich sternförmig um ein Central-Prisma ausbreiten. Sein Geschmack ist schwach, aber er nimmt nach einer Weile zu, ist dann süsslich und widrig, aber nicht sehr scharf und wenig bitter. Es wird bei der trocknen Destillation zerstört und verbrennt auf Platinblech ohne Rückstand. Es löst sich in 8 bis 10 Theilen Wasser, ist in Spiritus eben so leicht löslich, aber unlöslich in Aether. Die ausgezeichnetste Reaction besteht darin, dass es sich in Schwefelsäure auflöst, anfänglich mit gelber oder grünlicher, aber bald in prächtig Violettblau übergehender Farbe. Durch Verdünnung mit Wasser wird die Farbe amethystroth. Durch Sättigung

der Säure entsteht kein Niederschlag, aber die Farbe verschwindet. Es scheint in dieselbe Klasse von Körpern zu gehören, wie Salicin und Phloridzin.

Crataegin. Leroy *) hat auf dieselbe Weise einen krystallisirenden Körper aus der Rinde von Crataegus Oxyacantha ausgezogen. Derselbe ist nicht genauer beschrieben, hat aber den Namen *Crataegin* erhalten. Als er die frische Rinde anwandte und das Decoct mit Kalkhydrat fällte, anstatt mit Bleiessig, so erhielt er einen anderen Körper, welcher warzenähnliche, aus Körnern zusammengesetzte Krystalle bildete, und welcher nicht derselbe zu sein schien, welcher aus alter Rinde mit Anwendung von Bleiessig erhalten wurde.

Rhamnin. Fleury *) hat in den Beeren von Rhamnus cathartica einen neuen krystallisirenden Körper entdeckt und denselben *Rhamnin* genannt. Man presst aus noch nicht völlig reifen, etwas grünen Beeren den Saft aus, kocht den ausgepressten Rückstand wiederholt mit Wasser aus, oder so lange, als das filtrirte Decoct noch etwas Krystallinisches absetzt. Die beim Erkalten des filtrirten Decocts sich absetzenden Krystalle scheinen sehr viel zu betragen, aber dem ist nicht so; die Krystallisation ist blumenkohlähnlich und geht beim Auspressen der Flüssigkeit zu einer unbedeutenden Quantität zusammen. Nach dem Auspressen werden sie mit kaltem Wasser und darauf mit kaltem Alkohol gewaschen, dann in siedendem Alkohol aufgelöst, die Lösung, wenn

*) Journ. de Ch. Med. VII, 3.

**) Journ. de Pharmac. XXVII, 666.

man es für nöthig hält, mit Blutlaugenkohle behandelt und siedend filtrirt, worauf sie das Rhamnin krystallisirt absetzt.

Es ist auch in dem ausgepressten Saft, aber in geringer Menge, enthalten. Es ist meistens nicht sehr regelmässig krystallisirt, sondern nur blumenkohlähnlich, selten in mikroscopischen Nadeln. Es hat eine blassgelbe Farbe, einen wenig bestimmten, dem Mehlteig ähnlichen Geschmack, ist wenig löslich in Wasser. In kochendem Wasser schwillt es zu einer voluminösen Masse an, aus welcher sich das Wasser nachher wieder auspressen lässt. Es ist wenig löslich in kaltem Alkohol, und die im Kochen gesättigte Lösung erstarrt zu einer ähnlichen aufgequollenen Masse, aus welcher der Alkohol ausgepresst werden kann, mit Zurücklassung eines wenig voluminösen Rückstandes. In Aether ist es unlöslich. Von kaustischen und kohlensauren Alkalien wird es mit schöner safrangelber Farbe aufgelöst, und diese Lösung besitzt, wenn sie gesättigt ist, einen deutlichen süssen Geschmack. Sie gibt beim Verdunsten nichts Krystallinisches, sie wird braun aber wenig feucht in der Luft. Aus der ersten Auflösung in Alkalien wird es durch Säuren unverändert wieder gefällt.

Es löst sich in concentrirter Schwefelsäure und Salzsäure mit safrangelber Farbe, Wasser fällt es daraus wieder, wobei die Flüssigkeit farblos wird. Mit Salpetersäure gibt es eine Auflösung, die beim Erhitzen zuerst braun wird, dann verschwindet diese Farbe fast ganz wieder, und darauf kommt allmälig eine gelbe hervor. Bei der Verdunstung bleibt eine gelbe krystallisirte

Masse zurück, die sich dem grösseren Theil nach in Wasser löst, mit Zurücklassung eines gelben Pulvers, welches einen bitteren Geschmack hat und Pikrinsalpetersäure sein könnte.

Die Lösung in Wasser setzt, wenn man sie ziemlich stark concentrirt und dann auf ein Mal mit ein wenig kaltem Wasser verdünnt, eine Menge kleiner gelber Krystalle ab, und das Aufgelöste besteht grösstentheils aus Oxalsäure.

Diese Krystalle, welche aus kleinen, farrnkrautähnlich zusammengefügten Prismen bestehen, sind schön gelb, schwer löslich in kaltem Wasser, leichter löslich in siedendem, und diese Lösung gibt mit den Salzen der Erden und Metalle keine Fällungen. Sie lösen sich leicht in Alkohol. In Schwefelsäure und Salzsäure lösen sie sich mit Verlust ihrer Farbe und können daraus farblos und in derselben Krystallform, wie vorher, erhalten werden. Die Ammoniaklösung gibt durch freiwillige Verdunstung goldgelbe Nadeln, eingehüllt in eine pomeranzengelbe, nicht krystallisirende Masse.

Rumicin. Riegel *) hat in der Wurzel von Rumex obtusifolius L. (Radix Lapathi) einen eigenthümlichen, krystallisirenden Körper entdeckt und *Rumiçin* genannt. Die beste Bereitungsmethode desselben besteht darin, dass man die zu Pulver geriebene Wurzel in dem Robiquet'schen Deplacirungs-Apparate mit Aether behandelt. Die Aetherlösung wird bis auf einen geringeren Rückstand abdestillirt, aus dem sich dann beim Erkalten eine körnig krystallisirte, braungelbe Masse

*) Pharmac. Centralb. 1841, S. 697.

abscheidet, die man auf ein Filtrum nimmt, auspresst, trocknet und mit 75 procentigem Alkohol kocht, woraus sich dann beim Erkalten das Rumicin in kleinen, schön gelben Krystallen absetzt, welche noch ein Paar Mal auf dieselbe Weise umkrystallisirt werden müssen.

Es bildet dann ein körniges Pulver, welches eine schöne, hochgelbe Farbe mit einem Stich ins Rothe hat, schwach und etwas bitter schmeckt, und eigenthümlich, etwas reizend riecht. Es schmilzt beim Erhitzen leicht, gibt gelbe Dämpfe, die an einem hineingehaltenen kalten Körper unverändertes Rumicin absetzen, darauf folgen weisse Dämpfe, die anders, aber nicht ammoniakalisch riechen, mit Zurücklassung einer porösen Kohle, die zuletzt ohne Rückstand verbrennt. Es löst sich in ungefähr 500 Th. kaltem und in 300 Th. siedendem Wasser. Die Lösung ist gelb. Von 75 procentigem Alkohol erfordert 1 Th. Rumicin 110 Th. und von siedendem etwas weniger. 100 Th. siedenden wasserfreien Alkohols lösen 1 Th. Rumicin auf. Aether löst auch nicht viel davon auf. Es löst sich auch in geringer Menge in Schwefelkohlenstoff, fetten und flüchtigen Oelen.

Das Rumicin bildet mit den Alkalien, so wie auch mit den vegetabilischen Salzbasen tief und schön purpurroth gefärbte Verbindungen, aus denen es durch Säuren mit gelber Farbe wieder abgeschieden wird. Daher gehört es zu den empfindlichsten Reagentien auf Alkali. Diese Lösungen bleiben auch bei starker Verdünnung roth, so dass durch Lösung von 1 Gran Rumicin in 5000 Th. Wasser und Zumischung von Alkali eine schöne blassrothe Flüssigkeit erhalten wird,

die aber bei 30000 Th. Wasser nur gelblich ist. Die Verbindung des Rumicins mit Ammoniak gibt gelbrothe Fällungen durch die Salze von Bleioxyd, Kalkerde und Baryterde, und durch Alaun einen schön amethystrothen Niederschlag. Durch Kochen mit Kalkwasser erhält man eine schön rothe Lösung, die beim Erkalten Rumicin-Kalk absetzt und farblos wird. Es löst sich in der Kälte in Schwefelsäure mit violettrother Farbe und in der Wärme in Salpetersäure auf; aus diesen Lösungen wird es durch Wasser wieder gefällt. Die Wurzel gab 2,41 Procent Rumicin.

Nicht krystallisirende Pflanzenstoffe Monesin.

Payen und O. Henry *) haben aus einer in den Droguenhandel gekommenen Rinde, welche von einem grösseren noch unbekannten Baum abstammt und Cortex Monesiae genannt wird, einen eigenthümlichen Körper ausgezogen, welchen sie *Monesin* nennen, und welcher in seinen Verhältnissen dem Senegin und Saponin am meisten ähnlich ist.

Die Rinde wird vollkommen mit warmem Alkohol extrahirt, die abgeschiedenen Lösungen mit Kalkhydrat vermischt, filtrirt, der Alkohol abdestillirt, der Rückstand bis zum Extract eingedickt, in Wasser aufgelöst, die Lösung mit Thierkohle behandelt, filtrirt, und zur Trockne verdunstet. Dann bleibt eine durchscheinende, sich kaum in's Gelbe ziehende Masse zurück, die leicht zu einem weissen Pulver gerieben werden kann. Sie ist geruchlos, schmeckt bitter und hintennach scharf, löst sich leicht in Wasser und in Spiritus, aber wenig in reinem Alkohol und in Aether. Ihre Lösung schäumt stark wenn man sie schüttelt.

*) Ann. d. Ch. und Pharm. XXXVII, 352.

In Bezug auf Boutin's im vorigen Jahresberichte, S. 390, angegebene Versuche über einen Farbstoff aus der Aloë, hat Schunk *) unter Liebig's Leitung die Producte der Metamorphose der Aloë durch Salpetersäure genauer studirt. Dadurch ist er zu dem Resultat gekommen, dass die Aloë wenigstens 4 Säuren von verschiedener Zusammensetzung hervorbringt, von denen eine die von Boutin angegebene ist. Das, was man Aloëharz genannt hat, scheint nichts anderes als ein Gemenge von wenig veränderter Aloë mit den ersten Producten der Metamorphose, und daher kein eigner selbstständiger Körper zu sein. Es entsteht, wenn man zur Zersetzung der Aloë eine zu geringe Menge Salpetersäure anwendet.

Aloë; Producte der Metamorphose derselben durch Salpetersäure.

Man kann die Phänomene der Metamorphose der Aloë deutlich in zwei Perioden theilen, deren jede verschiedene Säuren hervorbringt. In der ersten Periode entstehen zwei Säuren, welche Schunk *Aloëtinsäure* und *Aloëresinsäure* nennt. Die in der zweiten Periode entstehenden Säuren nennt er *Chrysolepinsäure*, von λεπος, Schuppe, und *Chrysamminsäure*, von ἀμμος, Sand, nach der Aggregationsform, worin sie erhalten werden, und von χρυσος, Gold, welches ihre gelbe Farbe andeutet.

Aloëtinsäure und Aloëresinsäure.

1 Theil Aloë socotrina oder hepatica wird mit 8 Theilen starker Salpetersäure übergossen und gelinde erhitzt; die Aloë löst sich auf und die Lösung wird zuweilen braun und zuweilen grün. Nach einer Weile beginnt eine Entwickelung von Gas in der Flüssigkeit, dann nimmt man das Ge-

*) Ann. der Ch. u. Pharm. XXXIX, 1.

fäss aus der Sandkapelle, weil nun die Flüssigkeit bald von selbst ins Kochen kommt und eine solche Menge Stickoxydgas entwickelt, dass sie übersteigt, wenn das Gefäss nicht hinreichenden Raum darbietet. Nachdem diese heftige Wirkung beendigt ist, wird die Flüssigkeit wieder im Sandbade verdunstet, wobei sich noch mehr Stickoxydgas entwickelt, bis sich gelbe Flocken daraus absetzen. Dann wird sie mit Wasser verdünnt, wodurch noch mehr davon abgeschieden wird. Das Abgeschiedene wird auf ein Filtrum genommen, mit kaltem Wasser gewaschen, bis das Durchgehende tief purpurroth ist. Die abgeschiedene saure Flüssigkeit enthält ausser Oxalsäure sehr wenig von diesen beiden gelben Säuren.

Man löst sie nun in einer Lösung von kohlensaurem Alkali, wobei sich gewöhnlich ein Geruch nach Bittermandelöl oder nach Spiraeaöl zu erkennen gibt. Meistens bleibt dabei ein rothes Kalisalz von Chrysamminsäure, welches sehr schwer löslich in Wasser ist, ungelöst zurück, von dem man die blutrothe oder braunrothe Lösung abfiltrirt. Die Lösung wird mit Chlorbarium ausgefällt, der braunrothe Niederschlag, welcher aloëresinsaurer Baryt ist, abfiltrirt und mit Wasser gewaschen, bis dieses fast farblos durchgeht.

Die mit Chlorbarium ausgefällte Lösung wird mit Salpetersäure übersättigt, wodurch die Aloëtinsäure in Gestalt eines unlöslichen gelben Pulvers ohne alle Spur von Krystallisation abgeschieden wird. Diese Säure gibt grösstentheils leicht lösliche Salze. Das *Kalisalz* bildet bei langsamer freiwilliger Verdunstung rubinrothe, lange, glänzende Nadeln.

Die Aloëresinsäure erhält man durch Zersetzung des gefällten Barytsalzes mit Salpetersäure. Sie bildet mit Erden und Metalloxyden schwerlösliche braunrothe Salze. Ihre Verbindungen mit Alkalien krystallisiren nicht, sondern bleiben beim Verdunsten als dicke, braunrothe, gelatinöse Massen zurück. Weiter sind diese beiden Säuren nicht untersucht worden.

Chrysolepinsäure und Chrysamminsäure.

Die der letzteren Periode der Metamorphose angehörigen Säuren erfordern eine längere Einwirkung der Salpetersäure und eine grössere Menge von dieser. Man verfährt so, wie bei der Bereitung der ersteren, aber man giesst, nachdem die heftigere Einwirkung aufgehört hat, die Flüssigkeit in eine Retorte, und destillirt die Säure, aber nicht völlig bis zur Trockne, setzt dann allmälig 3 bis 4 Theile Salpetersäure hinzu und destillirt aufs Neue, was mehrere Tage fortgesetzt werden muss, weil die Einwirkung der Salpetersäure nur sehr langsam stattfindet. Nachdem dann der grössere Theil von der Säure abdestillirt worden ist, setzt man Wasser zu dem sauren Rückstand, bis sich dadurch nichts mehr abscheidet, und filtrirt die Flüssigkeit. Die Chrysamminsäure bleibt auf dem Filtrum zurück, und in dem Durchgegangenen ist, ausser Oxalsäure, die Chrysolepinsäure, in Salpetersäure aufgelöst, enthalten. Wir kommen auf die erstere wieder zurück.

Die saure durchgegangene Flüssigkeit wird mit dem ersten Waschwasser verdunstet, bis sie so concentrirt geworden ist, dass sie während der Verdunstung krystallisirt. Das, was anschiesst, ist Oxalsäure, gemengt mit Chrysolepinsäure in gelben Schuppen, die mit kaltem Wasser, worin

sich die Oxalsäure auflöst, abgeschieden werden. Die Oxalsäure wird vollkommen ausgewaschen, bis das durchgehende Wasser braungelb ist und nicht mehr Kalksalze fällt.

Die ausgewaschene Säure besteht nun aus goldgelben, stark glänzenden, aber vollkommen unregelmässigen Schuppen. War die Einwirkung der Salpetersäure vollendet worden, so ist die Säure rein, im entgegengesetzten Fall enthält sie Aloëtinsäure, die sich unter dem Mikroscope als unkrystallisirte, pulverförmige Theile zu erkennen gibt. Man kann sie trennen, wenn man sie in kohlensaurem Kali auflöst und die Lösung des Salzes verdunstet, wobei das chrysolepinsaure Kali zuerst in krystallinischen Krusten anschiesst, die man herausnimmt; darauf schiessen beide zusammen an, aber das aloëlepinsaure Kali in leichten feinen Flocken, die sich abschlämmen lassen, worauf man das chrysolepinsaure Salz mit Wasser wieder umkrystallisirt. Hierauf löst man es in siedendem Wasser und vermischt die siedendheisse Lösung mit Salpetersäure bis zur Sättigung des Alkali's; beim Erkalten schiesst dann die Chrysolepinsäure in ihrer gewöhnlichen Form von Schuppen an.

Diese Säure zeigt die Eigenthümlichkeit, dass sie isomerisch ist mit der Pikrinsalpetersäure (S. 409), der sie im Ansehen etwas ähnlich ist, von der sie sich aber im Aeussern unterscheidet durch eine tiefere gelbe Farbe, durch einen stärkeren Glanz, und durch den Mangel einer regelmässigen Krystallform. Sie ist schwerer löslich in Wasser als die letztere, sie löst sich jedoch in siedendem Wasser mehr auf als in kaltem. Die Lö-

sung ist dunkelgelbbraun und schmeckt intensiv bitter. Durch Zusatz von ein wenig Salpetersäure wird die Farbe heller. Eine im Sieden gesättigte Lösung von reiner Chrysolepinsäure setzt beim Erkalten die Säure pulverförmig ohne Merkmahl von krystallinischen Schuppen ab. Durch einen geringen Zusatz von Salpetersäure zu der Flüssigkeit vor dem Erkalten gibt man dem Abgesetzten seine schuppige Beschaffenheit wieder. Sie ist leicht löslich in Alkohol und in Aether, so wie in Salpetersäure und in anderen Mineralsäuren.

Beim Erhitzen schmilzt sie zuerst zu einem braungelben Liquidum, und erstarrt darauf beim Erkalten krystallinisch. Noch ein wenig höher erhitzt stösst sie einen gelben, erstickenden Dampf aus, der einen starken Reiz und einen bitteren Geschmack im Schlunde erregt, und auf weniger heissen Theilen die Säure flüssig absetzt, welche bald krystallisirt. Noch stärker erhitzt geräth sie in heftiges Sieden, und einen Augenblick darauf explodirt sie mit Feuer-Erscheinung, mit Zurücklassung von wenig Kohle, und Entwickelung eines Geruchs, der aus dem der salpetrigen Säure und des Bittermandelöls gemischt ist. Chlorgas wirkt auf diese Säure nicht ein. Concentrirte Schwefelsäure löst sie auf, ohne sie zu zersetzen. Kalihydrat zerstört sie, wenn man es mit ihrem Kalisalz kocht, mit Entwickelung von Ammoniak.

Sie hat dieselbe Formel und dieselbe Sättigungscapacität, wie die Pikrinsalpetersäure. Ich halte es für überflüssig, die von Schunk darüber angeführten speciellen analytischen Resultate mitzutheilen.

Die chrysolepinsauren Salze gleichen denen

der Pikrinsalpetersäure in Betreff der Farbe und Eigenschaft heftig zu explodiren, aber sie sind viel leichter löslich und bilden deshalb grössere und regelmässigere Krystalle.

Die Lösung des *Kalisalzes* ist dunkelbraun. Eine verdünnte Lösung liefert während der Verdunstung lange Nadeln, und beim Erkalten einer concentrirten Lösung bilden sich kleine Blätter. Die Krystalle sind gelbbraun im Durchsehen, aber im zurückgeworfenen Licht besitzen sie einen schönen violetten Metallglanz.

Das *Natronsalz* schiesst in sehr langen, gestreiften, stark zugespitzten Nadeln an, die oft ein grünliches Licht reflectiren.

Das *Ammoniaksalz* krystallisirt in kleinen dunkelbraunen Nadeln (saures?)

Das *Barytsalz* ist leicht löslich und krystallisirt in kurzen dunkelgelben Prismen.

Das *Bleioxydsalz* wird in mehreren Sättigungsgraden erhalten. Vermischt man das Kalisalz siedend mit einer ebenfalls heissen Lösung von Bleizucker, so dass dieser in Ueberschuss hinzukommt, so entsteht ein geringer brauner Niederschlag und die von diesem siedendheiss abfiltrirte Lösung setzt hernach stark glänzende, blassgelbe Krystalle ab, die aus 1 Atom $\dot{P}b\bar{A}$ und 2 Atomen basischem chrysolepinsauren Bleioxyd, $= \dot{P}b^3X^2$, worin X die Chrysolepinsäure bedeutet, ohne Wasser bestehen. Das essigsaure Bleioxydsalz kann daraus durch Kochen mit Wasser ausgezogen werden, wobei ein gelbes Pulver zurückbleibt, welches durch Kochen mit mehr Blei

zucker in dasselbe Salz verwandelt wird. Löst man es mit Wasser und vermischt die Lösung mit Essigsäure, so erhält man daraus beim Verdunsten braune glänzende Krystallschuppen, welche das neutrale Bleisalz zu sein scheinen, die aber zu leicht löslich sind, um von dem essigsauren Salze geschieden werden zu können. Salpetersaures Bleioxyd scheint zur Bereitung des Bleisalzes nicht versucht worden zu sein. Die Pikrinsalpetersäure gibt kein solches Doppelsalz mit essigsaurem Bleioxyd.

Das *Silbersalz*, bereitet durch doppelte Zersetzung in der warmen Flüssigkeit, schiesst beim Erkalten in kleinen dunkelrothen Nadeln an, die im zurückgeworfenen Lichte zwischen Roth und Grün spielen.

Die *Chrysamminsäure*, welche wir vorhin verlassen haben, wird mit Wasser wohl ausgewaschen, bis dieses keine Oxalsäure mehr enthält und rothbraun durchgeht, worauf man sie siedend mit einer etwas verdünnten Lösung von kohlensaurem Kali behandelt, wodurch man eine rothbraune Lösung erhält, aus welcher sich das chrysamminsaure Salz beim Erkalten als ein in kaltem Wasser fast unlösliches, dunkelrothes Pulver absetzt, während die eingemengten Kalisalze der anderen Säuren in der Flüssigkeit zurückbleiben. Ist die erkaltete Flüssigkeit hellroth, so braucht das Gefällte nicht ausgewaschen zu werden, ist sie dunkelroth, so wird das Salz gewaschen, bis das Waschwasser hellroth durchgeht, indem dann von den anderen Salzen nichts mehr eingemengt ist.

Das Salz wird nun in siedendem Wasser aufgelöst, von Sandkörnern und anderen in der Aloë enthaltenen fremden Einmengungen siedend abfiltrirt, worauf es beim Erkalten in kleinen dunkelgrünen Schuppen oder Nadeln anschiesst, die einen gelbgrünen Glanz zurückwerfen. Aus der Lösung des auf diese Weise gereinigten Salzes in siedendem Wasser wird die Säure durch Salpetersäure abgeschieden, wodurch sie in Gestalt eines gelben Pulvers niederfällt, welches mit Wasser gewaschen wird, bis dieses eine schwach purpurrothe Farbe bekommt.

Sie bildet nach dem Trocknen ein grüngelbes Pulver, welches in Wasser aufgeschlämmt, aus schillernden Schuppen bestehend erscheint. In erhöhter Temperatur schmilzt es unter starker Entwickelung von Gas und grünlichen Dämpfen, und zuletzt verpufft es heftig mit stark leuchtendem, rauchigem Feuer, und Zurücklassung von Kohle. Dabei entwickelt sich auch der Geruch nach Blausäure und salpetriger Säure. Sie ist wenig löslich in Wasser, auch in siedendem, welches jedoch eine purpurrothe Farbe und einen bitteren Geschmack davon annimmt. In Alkohol ist sie in grösserer Menge löslich, als in Aether. Sie löst sich auch in Salpetersäure und in anderen Mineralsäuren. Chlorgas entwickelt daraus bei der Schmelzhitze viel Salzsäuregas, aber die Masse brennt bald ab. Kocht man sie mit überschüssigem Kalihydrat, so zersetzt sie sich mit Entwickelung von Ammoniak.

Die Säure und das Kalisalz derselben wurden zusammengesetzt gefunden aus:

	Die Säure.			Das Kalisalz.		
	Gefund.	At.	Berechn.	Gefund.	At.	Berechn.
Kohlenstoff	40,44	15	40,57	34,79	15	34,70
Wasserstoff	1,18	4	0,88	0,82	2	0,37
Stickstoff	12,48	4	12,53	10,79	4	10,72
Sauerstoff	45,90	13	46,02	35,72	12	33,65
			$\dot{K}$	17,88	1	17,86,

$= C^{15}H^2O^2\ddot{\bar{N}} + \dot{\bar{H}}\ddot{\bar{N}}$, worin das $\dot{\bar{H}}$ gegen $\dot{K}$ ausgewechselt werden kann. Die Analysen der Salze von Blei und von Baryt bestätigten dasselbe Verhältniss. Pelouze's Analyse (Jahresb. 1842, S. 390), weist aus, dass sie dieselbe Säure ist, welche Boutin Acide polychromatique genannt hat.

Diese und die vorhergehende Säure werden, so wie wahrscheinlich auch die beiden anderen Säuren, aus verschiedenen Bestandtheilen der Aloë gebildet, und die Chrysamminsäure lässt sich nicht durch Salpetersäure in Chrysolopinsäure verwandeln.

Die chrysamminsauren Salze zeichnen sich durch eine grosse Schwerlöslichkeit aus. Es ist ungewöhnlich, dass Salze mit alkalischer Basis eine solche Schwerlöslichkeit besitzen, wie diese. Wenn sie krystallisiren, so sind die Krystalle mikroscopische Nadeln oder Schuppen. Sie zeichnen sich durch einen gelbgrünen Metallglanz aus, den sie, wenn sie ihn an sich nicht haben, durch Reiben annehmen. Sie detoniren beim Erhitzen heftig.

Die Krystallisation des *Kalisalzes* ist schon angeführt worden. Dieses Salz bedarf 1520 Theile kaltes Wasser zu seiner Lösung, aber es löst sich

ziemlich leicht in siedendem Wasser. Kühlt man die Lösung rasch ab, so fällt es in Gestalt eines carminrothen Pulvers nieder, was sich jedoch unter dem Mikroscope als aus glänzenden Nadeln bestehend zeigt, die goldgelbes Licht zurückwerfen.

Das *Natronsalz* ist dem vorhergehenden in Betreff der Löslichkeit und des Ansehens ähnlich.

Das *Ammoniaksalz* zersetzt sich auf eine eigenthümliche Weise, wie weiter unten angeführt werden soll.

Das *Barytsalz* fällt als ein zinnoberrothes Pulver nieder, welches in Wasser vollkommen unlöslich ist. Das *Kalksalz* ebenfalls, aber es zeigt Spuren von Krystallisation. Das *Talkerdesalz* verhält sich eben so. Das *Kupferoxydsalz* löst sich mit rother Farbe in siedendem Wasser und schiesst daraus in dunkel purpurrothen Nadeln an. Das *Bleioxydsalz* ist ein unlösliches ziegelrothes Pulver, welches einen goldgelben Strich annimmt. Das *Silberoxydsalz* bildet einen dunkelbraunen Niederschlag, der sich ein wenig in siedendem Wasser auflöst, welches davon eine dunkelrothe Farbe annimmt.

Durch Ammoniak wird die Chrysamminsäure beim Kochen auf die Weise verändert, dass sich die Bestandtheile des ersteren der Säure incorporiren, wodurch ein neuer elektronegativer Körper entsteht, der sich sowohl mit Ammoniak als auch mit anderen Basen verbindet.

Kocht man die Chrysamminsäure mit Ammoniak, so erhält man eine dunkel purpurrothe Auflösung, aus welcher sich das Ammoniaksalz der neuen Säure beim Erkalten in dunkelgrünen Kry-

stallnadeln absetzt. Setzt man Salpetersäure zu der Ammoniaklösung, so wird die Farbe derselben hell purpurroth, und beim Erkalten setzt sich der neue elektronegative Körper in schwarzen, aber diamantglänzenden Blättern ab. Salpetersäure verwandelt ihn beim Kochen wieder in Chrysamminsäure. Kocht man die Ammoniaklösung, bis daraus der Ueberschuss von Ammoniak weggedunstet ist, und vermischt man sie dann noch warm mit Salzen von Erden oder Metallen, so fallen die Salze von dem neuen Körper nieder, welche denen der Chrysamminsäure nicht ähnlich sind. Das chrysamminsaure Silberoxyd löst sich nicht in Ammoniak, wird aber durch dieses in das Silbersalz der neuen Säure verwandelt.

Durch langes Kochen der Chrysamminsäure mit höchst concentrirter Salpetersäure wird jene in eine ganz neue Säure verwandelt, die in kleinen goldglänzenden Schuppen auskrystallisirt, und deren Kalisalz dunkelroth und sowohl in siedendem als auch in kaltem Wasser unlöslich ist. Das Natronsalz ist dagegen leichter löslich, und wird in gelbgrünen Nadeln erhalten.

Löst man die Chrysamminsäure in warmer concentrirter Schwefelsäure, so erhält man eine dunkelbraune Lösung, ohne dass sich dabei schweflige Säure entwickelt. Beim Erkalten schiessen daraus schwarzgraue, diamantglänzende Blätter an, die sich durch Wasserzusatz noch vermehren. Sie sind eine neue Säure, welche mit Kali ein in feinen Nadeln krystallisirendes Salz bildet, woraus Salpetersäure eine von der Chrysamminsäure ganz verschiedene Säure abscheidet.

Producte der Weingährung. Einfluss der Luft bei der Gährung.

De Saussure *) hat einige Versuche über den Einfluss der Luft bei der Gährung mitgetheilt. Aus Gay-Lussac's Versuchen ist es bekannt, dass in einem zuckerhaltigen Pflanzensafte beim Abschluss der Luft keine Gährung beginnt, dass aber die Quantität von Luft, welche zur Einleitung der Gährung erfordert wird, äusserst gering ist, und dass dann die einmal begonnene Gährung ununterbrochen fortschreitet. De Saussure's Versuche zeigen, dass der Traubensaft beim Pressen gerade die Menge von Luft aufnimmt, welche zur Erregung der Gährung erforderlich ist. Er suchte auszumitteln, ob Luft für den nachherigen Fortgang der Gährung nützlich sei, und stellte deshalb Gährungsversuche an mit frisch gepresstem Traubensaft, den er mit ein wenig Hefe im luftleeren Raume versetzt hatte, sowohl in einem Gefässe, in welchem die Luft keinen Zutritt zu der Flüssigkeit fand, als auch in einem anderen Gefässe, worin die Luft über der gährenden Flüssigkeit frei gewechselt werden konnte; und zwar bei Temperaturen, welche zwischen + 15° und + 30° variirten. Die Resultate, zu welchen er durch diese Versuche geführt worden ist, bestehen darin, dass im luftleeren Raume und in einem Gefässe, worin die Flüssigkeit während der Gährung nicht weiter mit Luft in Berührung kommt, eben so viel Kohlensäure und Alkohol gebildet wird, und dass sich die freie Säure, die der Traubensaft anfänglich enthält, dabei nicht vermehrt, sondern ihrer Quantität nach unverändert bleibt. Hat dagegen die

*) Journ. f. pract. Chem., XXIV, 47.

Luft freien Zutritt zu der Flüssigkeit, so gährt sie eben so gut, wie wenn dies nicht stattfindet, aber der Alkohol wird durch den Zutritt der Luft zerstört, so dass die ausgegohrene Flüssigkeit wenig mehr Alkohol liefert als $\frac{1}{4}$ von dem, welchen die bei Abschluss der Luft gegohrene Flüssigkeit gibt, und die von dem Alkohol befreite Flüssigkeit sättigt 5 Mal so viel Basis, wie vor dem Beginn der Gährung. Was die Temperatur zwischen $+15^{0}$ und $+30^{0}$ betrifft, so entsteht daraus keine andere Veränderung, als dass die Gährung bei einem niedrigeren, an $+15^{0}$ näheren Wärmegrade viel langsamer stattfindet, als bei einem höheren, an $+30^{0}$ näheren, aber die Producte werden in Rücksicht auf Qualität und Quantität dieselben, mit dem kleinen Unterschied in erhaltenem Alkohol, welcher davon herrührt, dass bei $+30^{0}$ mehr Alkohol in dem fortgehenden Kohlensäuregase abdunstet.

De Saussure bemerkt, es gereiche zum grossen Nachtheil, dass in Folge eines Gutachtens von Gay-Lussac (Jahresb. 1824, S. 184), der von Demoiselle Gervais erfundene Gährungsapparat wenig oder nicht in Anwendung gekommen ist. In diesem Apparate geschieht die Gährung, ohne dass die Luft mit der gährenden Flüssigkeit in Berührung kommt. Dem. Gervais erhielt darin 15 Procent Alkohol mehr, als andere Brantweinbrenner. Aber sie irrte sich in Betreff der Ursache, indem sie als Grund davon anführte, dass das bei der Gährung sich entwickelnde Kohlensäuregas, wenn es durch ein Rohr in Wasser geleitet wird, in diesem Alkohol absetze, der, wenn man dieses Wasser mit der ge-

gohrenen Masse destillire, auch erhalten werde. Gay-Lussac zeigte durch eine sehr richtige Berechnung, dass der Alkohol, welcher auf diese Weise weggeführt werden kann, so wenig beträgt, dass er keinesweges die Vorrichtung lohnt. Aber die Wirkung des Apparats ist von ganz anderer Art. Er verhindert den neugebildeten Alkohol, sich auf Kosten der Luft in Essigsäure zu verwandeln, und er bringt wirklich den Effect hervor, den Dem. Gervais davon angegeben hat.

Döbereiner's Angabe, dass Sättigung der gährungsfähigen Flüssigkeit mit Kohlensäuregas dieselbe Wirkung wie Hefe, hervorbringen soll, fand De Saussure nicht bestätigt, im Gegentheil sie verzögerte die Gährung des Traubensaftes um mehrere Monate.

Quevenne *) hat seine Versuche über Hefe und Gährung (Jahresb. 1840, S. 556) fortgesetzt. Er vertheidigt die jetzt herrschende Mode-Ansicht, dass die Gährung und die Bildung der Hefe ein Vegetations-Process sei, und fügt nun in Rücksicht auf die Angabe, dass die Gährung über $+50^{0}$ eben so gut stattfinde wie unter dieser Temperatur, dass aber dann kein Alkohol gebildet werde, hinzu, dass anstatt des Alkohols ein Körper entstehe, der dieselbe Natur wie Humin habe, aber in Wasser leicht löslich sei. Aus diesem Widerspruche ergibt sich, dass er der Erforschung des Gegenstandes nicht gewachsen war.

*) Journ. de Pharmac. XXVII, 589.

Mitscherlich *), welcher der Ansicht beizutreten scheint, dass die Bildung der Hefe mehr ein Vegetations-Process sei, als eine fortschreitende Fällung eines organischen Körpers, der in der Flüssigkeit unlöslich wird und dabei die, bei unkrystallinischen, auch unorganischen, Fällungen gewöhnliche Gestalt von Kugeln annimmt, die sich allmälig perlschnurähnlich an einander reihen (vergl. S. 33), hat durch Versuche dargelegt, dass zur Hervorrufung der Gährung die unmittelbare Berührung der Hefekügelchen und der Zuckerlösung nothwendig ist, und dass die Entwickelung des Kohlensäuregases nur von der Oberfläche der Hefekügelchen geschieht. Hängt man in eine Zuckerlösung, bei einer für die Gährung erforderlichen Temperatur, ein weites, an beiden Enden offenes Glasrohr, dessen untere Oeffnung mit Papier überbunden ist, und setzt man, wenn die Flüssigkeit in das Rohr eingedrungen ist, Hefe hinzu, so entsteht das Gährungs-Phänomen nur in diesem Rohr. Alkohol und Kohlensäuregas wechseln sich zwar, zufolge der Endosmose, durch das Papier gegen Zucker in der umgebenden Flüssigkeit aus, aber in dieser entsteht kein Zeichen von Gährung. Lässt man dann einige Hefekörperchen in die Flüssigkeit in dem Rohr treten, so sieht man, wie an der Oberfläche dieser Kügelchen das Kohlensäuregas gebildet wird. Mitscherlich führt dies als Beweis an, dass die Wirkung der Hefe von katalytischer Art sei.

H. Rose **) hat darzuthun gesucht, dass die

*) Monats-Bericht der K. Preuss. Ac. d. Wiss. 1841, S. 392.

**) Poggend. Ann. LII, 293.

Eigenschaft, sich durch Gährung in Alkohol und Kohlensäure zu verwandeln, keinem anderen Körper angehört, als dem Traubenzucker, und dass der Rohrzucker diese Eigenschaft nicht eher erlangt, als bis er in Traubenzucker verwandelt worden ist. Rose liess gleiche Portionen Rohrzucker und Traubenzucker, in einerlei Quantität Wasser aufgelöst und mit einer geringen Quantität gut ausgewaschener Hefe vermischt, in einer gleichen Temperatur stehen; der Traubenzücker hatte ausgegohren, ehe der Rohrzucker zu gähren anfing. Der Rohrzucker bedurfte 6 bis 9 Mal so viel Hefe, um eben so vollkommen und schnell gähren zu können, als der Traubenzucker. Durch Vermischung einer in Gährung begriffenen Lösung von Rohrzucker mit so viel Alkohol, dass die Gährung aufhörte, Filtriren und Verdunsten wurde ein nicht krystallisirender Syrup erhalten, welchen Rose für Traubenzucker hält, in welchen der Rohrzucker durch die Gährung verwandelt worden sei. Vermischt man Rohrzucker mit $\frac{1}{8}$ seines Gewichts feingeriebenen weinsauren Kali's, so gährt er eben so leicht, wie Traubenzucker, was Rose der schnelleren Verwandlung des Rohrzuckers in Traubenzucker durch den katalytischen Einfluss der Weinsäure zuschreibt.

Mitscherlich *) bemerkt, dass der Zucker, welcher durch die Einwirkung auch der vegetabilischen Säuren, aus Rohrzucker hervorgebracht wird, auch wirklich Traubenzucker sei, dass aber die Zuckerart, in welche er ohne Zusatz einer freien Säure

*) Monats-Bericht, u. s. w. 1841, 390.

und nur durch die Einwirkung der Hefe verwandelt wird, eine ganz eigenthümliche zu sein scheine. Er kann nicht krystallisirt werden, und polarisirt das Licht viel weniger, als eine gleich dicke Schicht von Traubenzucker. Seine Bildung rührt nicht von den Hefekügelchen her, sondern von einem in Wasser löslichen Körper, mit dem jene gemengt sind. Lässt man die Flüssigkeit von der Hefe durch ein Filtrum abtropfen, so besitzt diese klare Lösung die Eigenschaft, den Rohrzucker in diesen nicht krystallisirenden Zucker zu verwandeln, während sie den mit Wasser ausgewaschenen Hefekügelchen ganz mangelt, weshalb diese den Rohrzucker auch nur sehr schwierig oder kaum in Gährung bringen, wie auch Rose's Versuche zeigen. Wäscht man aber die Hefekügelchen nicht aus, sondern lässt man jenen Körper darin, so gährt der Rohrzucker mit derselben Quantität davon eben so schnell, wie Traubenzucker. Mitscherlich fand, dass der bei + 160° geschmolzene Rohrzucker, welcher dann zerfliesslich ist und nicht mehr krystallisirt, das Licht weniger polarisirt, als Rohrzucker, und dass er ebenfalls mit ausgewaschener Hefe gährt. Aber dieser Zucker ist nicht mit Caramel zu verwechseln, welcher noch wirklicher Rohrzucker ist, geschmolzen unter Zusatz einer geringen Quantität Wasser, in einer Temperatur, die noch nicht + 154° erreicht. Wiewohl sich dieser beim Erkalten glasig erhält, so kann er doch noch krystallisirt werden.

Lüdersdorf *) hat eine interessante Verglei- Säure in den Weinen.

*) Journ. f. pract. Ch. XXIV, 482.

chung zwischen dem Gehalt verschiedener Weine an freier Säure angestellt, bei der es sich ergab, dass ihr Handelswerth mit ihrem Gehalt an freier Säure, welche sowohl Weinsäure als auch Essigsäure ist, im umgekehrten Verhältnisse steht. Zur Bestimmung der Säure-Quantität wandte er verdünntes kaustisches Ammoniak von bekanntem Ammoniakgehalt an, und bestimmte die Quantität davon, welche zur Sättigung der Säure in jeder Weinsorte nöthig war. In Betreff der Einzelheiten, die in das Bereich der Technologie gehören, muss ich auf die Abhandlung verweisen.

Alkohol, Gemische davon mit Wasser.

Kopp *) hat einige merkwürdige Verhältnisse bei Gemischen von Alkohol und Wasser beschrieben. Sie können in 2 Arten eingetheilt werden; die durch die Vermischung entstehende Contraction der einen Art nimmt mit einer steigenden Temperatur ab, die der anderen nimmt zu. Ein Gemische von 90 Volumen Alhohol mit 10 Vol. Wasser hat bei folgenden Temperaturen ein Volum von:

-1^0	 98,34
$+15^0,5$	 98,43
27^0	 98,50
38^0	 98,54

Ein Gemische von 10 Volumen Alkohol mit 90 Vol. Wasser zeigt folgende Volumen:

-1^0	 99,37
$+15^0,5$	 99,30
27^0	 99,25
38^0	..... 99,21.

*) Poggend. Ann. LIII, 356. Auszug aus Kopp's Schrift: Ueber die Modification der mittleren Eigenschaft.

Zwischen diesen beiden muss dann ein gewisses Gemische liegen, welches bei allen Temperaturen eine gleiche Volumen-Veränderung erleidet, und dies entsteht aus 16,5 Alkohol mit 83,5 Wasser, entsprechend 1 Atom Alkohol ($= C^2H^6O$) und 26 Atomen Wasser.

Gemische, welche mehr als 16,5 Proc. Alkohol enthalten, dehnen sich beim Erwärmen stärker aus, als nach der Berechnung aus den Bestandtheilen geschehen sollte, und Gemische, welche unter 16,5 Proc. enthalten, dehnen sich weniger aus, was auch mit ihrer ungleichen Contraction durch die Vermischung im directen Zusammenhange steht.

Im Uebrigen führt Kopp aus seinen Versuchen folgende Resultate an: Ein Gemische von 1 Atom Alkohol und 6 Atomen Wasser, welches die grösste Contraction erleidet, dehnt sich durch ungleiche Wärmegrade gleichförmig aus.

Das Gemische, bei welchem sich der grösste Unterschied zwischen dem wahren und dem berechneten specif. Gewicht zeigt, ist $= C^2H^6O + 7\dot{H}$, und auch dieses hat bei verschiedenen Temperaturen eine gleichförmige Ausdehnung.

Zwei Gemische von Alkohol und Wasser, von denen jedes weniger als 16 Gewichtsprocente an Alkohol enthält, zeigen immer, in welchem wechselseitigen Verhältnisse man sie auch vermischt, eine *Ausdehnung* im Volum, während sie, wenn sie mehr als 16 Proc. Alkohol enthalten, stets eine *Contraction* erleiden.

Wasser bewirkt, wenn man es mit einem Spiritus vermischt, der weniger als 23,87 Proc. Al-

kohol enthält, in allen Verhältnissen immer eine Ausdehnung. Enthält der Spiritus mehr als 23,87 Proc. Alkohol, so *kann* das Wasser *Contraction* bewirken. Eben so *kann* Wasser in einem Spiritus, der weniger als 56,89 Proc. Alkohol enthält, *Ausdehnung* bewirken; aber wenn er mehr als 56,89 Proc. Alkohol enthält, so bringt Wasser in allen Verhältnissen *Zusammenziehung* hervor. Vermischt man Spiritus, dessen Alkoholgehalt zwischen 23,87 und 56,89 Gewichtsprocente fällt, mit Wasser, so bewirkt dieses je nach der ungleichen Zumischung bald Ausdehnung bald Contraction.

Alkohol bei starker Kälte.

Mitchell *) hat bei seinen Versuchen über die Kälte, welche durch feste, mit Aether befeuchtete Kohlensäure hervorgebracht wird, gefunden, dass der Alkohol in höheren Kältegraden schwerflüssiger und bei — 98°,9 dem geschmolzenen Wachs ähnlich wird, ohne jedoch zu erstarren, dass aber Spiritus von 0,820 auch unter dieser Temperatur leicht gefriert. Der Aether bleibt unverändert.

Aetherarten. Natur derselben.

Ueber die Bildung der Aetherarten hat Mitscherlich **) seine Ansichten mitgetheilt. Er hält es, und nach meiner Ansicht mit vollkommenem Grunde, für entschieden, dass die Bildung der Aetherarten aus Alkohol und Säuren oder elektronegativen Körpern nicht die Folge von chemischer Affinität ist, sondern von katalytischer Einwirkung des elektronegativen Körpers.

Der Körper, welcher sich in den Aetherarten

*) Ann. der Ch. u. Pharm. XXXVII, 356.

**) Poggend. Ann. LIII, 109.

mit der Säure in Verbindung befindet, ist, wie bereits Couërbe (Jahresb. 1840, S. 561) darzulegen gesucht hat, auch nach Mitscherlich's Ansicht wahrscheinlich nicht Aether, sondern ein damit isomerischer Körper, für den sich der Name Aethyloxyd eignet, während man mit Aether die gewöhnliche Modification versteht, die sich nicht mit Säuren verbinden lässt und nicht in Alkohol zurückkehrt. Wird das Aethyloxyd durch stärkere Basen von den Säuren abgeschieden, so verwandelt es sich immer in Alkohol; er glaubt, dass dies zu der Vermuthung berechtige, dass der Alkohol nichts anderes als Aethyloxyd-Hydrat sei. Dagegen könnte jedoch erinnert werden, dass wenn es sich damit wirklich so verhielte, so müsste die Bildung von Aethyloxyd-Verbindungen aus Alkohol durch Affinität direct geschehen, ohne dass sie des exceptionellen Einflusses der katalytischen Kraft bedürfte, welches Verhalten wohl darzulegen scheint, dass der Alkohol ein selbstständiges organisches Oxyd ist. Mitscherlich vermuthet, dass die zusammengesetzten Aetherarten eine andere Gruppirung der Bestandtheile haben, als die Verbindungen der Säuren mit Salzbasen, d. h. als die Salze, und führt in Bezug darauf an, dass weinschwefelsaures Kali beliebig lange mit überschüssigem Kalihydrat gekocht werden könne, ohne dass das schwefelsaure Aethyloxyd darin zersetzt wird.

Die Bildung des Aethers durch Chlorzink erklärt Mitscherlich so, dass bei der Destillation der Lösung dieses Salzes in Alkohol zuerst Alkohol übergehe mit Zurücklassung einer chemischen Verbindung zwischen Chlorzink und Alko-

hol, die sich bis zu einer Temperatur von nahe + 200° erhalte, in welcher dann die Aetherbildung beginne, so dass das Chlorzink 1 Atom Wasser zurückhalte und den Aether abgebe, was am schnellsten zwischen + 210° und + 220° geschehe, über welche Temperatur hinaus der Alkohol in die von Masson beschriebenen sauerstofffreien Verbindungen von Kohlenstoff mit Wasserstoff, und in 2 Atome Wasser, die das Chlorzink zurückhält, getheilt werde. Mitscherlich schreibt auch diese Verwandlung dem katalytischen Einflusse des Chlorzinks zu. Aber hier, wie bei der Bildung von Aethyloxydkali aus Kalium und wasserfreiem Alkohol, sieht es doch wahrscheinlicher aus, wenn man die Hervorbringung des Aethers und des Kohlenwasserstoffs von der starken chemischen Verwandtschaft des Zinksalzes zum Wasser ableitet.

Als ferneren Beweis für den katalytischen Einfluss der Säuren bei der Verwandlung des Alkohols in Aether und in Elaylgas führt Mitscherlich an, dass wenn man in Schwefelsäure, die mit so viel Wasser verdünnt ist, dass ihr Siedepunkt + 160° ist, und während sie bei + 160° bis 165° im gelinden Sieden erhalten wird, die Dämpfe von 80procentigem Alkohol einleitet, so geht zunächst eine Portion Wasser weg, aber darauf entwickeln alle Theile der Flüssigkeit Elaylgas, verunreinigt durch sehr wenig Aetherdämpfe, und man kann, wenn die Temperatur niemals auf + 170° steigt, ein Cub. Fuss Gas aufsammeln, ehe sich die Flüssigkeit in der Retorte färbt, was mit einem Alkohol von diesem Wassergehalt erst über + 170° beginnt.

Kopp *) hat folgende Verhältnisse zwischen specif. Gewicht und Siedepunkt bei dieser Art von Verbindungen bemerkt, die ich mit seinen eignen Worten mittheile:

Relative Verhältnisse zwischen specifischem Gewicht und Siedepunkt.

„Aus dem bekannten specif. Gewicht eines der drei folgenden Körper: der Verbindung einer Säure mit 1 Atom Wasser, der Verbindung derselben Säure mit Aethyloxyd und der mit Methyloxyd, kann das der beiden anderen berechnet werden, nach folgenden Gesetzen: Das specifische Volum einer wasserhaltigen Säure (Säurehydrats) ist um 534 kleiner, als das der entsprechenden Aethyloxydverbindung, und um 300 kleiner, als das der entsprechenden Methyloxydverbindung; aber die Aethyloxydverbindung hat ein um 234 grösseres specifisches Volum, als die entsprechende Methyloxydverbindung. Die so berechneten specif. Gewichte stimmen auf eine ausgezeichnete Weise mit den durch directe Wägung bestimmten überein. Aehnliche Gesetze gelten für *alle* analogen organischen Verbindungen, und *überall*, wo ein Körper durch einen anderen substituirt wird."

„Ich habe bei diesen Untersuchungen noch eine Beobachtung gemacht, die von Interesse ist. Alle Aethylverbindungen haben einen um 18° höheren Siedepunkt, als die entsprechenden Methylverbindungen, und der Siedepunkt der Säurehydrate ist um 45° höher, als der der entsprechenden Methylverbindungen. Nach allen mir bekannten Beobachtungen kann die Richtigkeit dieser Gesetze nicht bezweifelt werden."

---

*) Poggend. Ann. LIV, 207.

Ueberchlorsaures Aethyloxyd.

Bekanntlich verwandelt, nach Weppen's Versuchen, die Ueberchlorsäure im concentrirten Zustande den Alkohol in Aether, ohne dass sie sich mit Aethyloxyd verbindet. Aber eine solche Verbindung existirt und ist von Clarke Hare und Martin K. Boyé *) entdeckt worden. Sie ist jedoch so gefährlich zu behandeln, dass sich gewiss nicht viele Chemiker der Gefahr aussetzen werden, sie durch Autopsie kennen zu lernen.

Sie wird erhalten, wenn man 70, höchstens 90 Gran trocknes schwefelsaures Aethyloxyd-Kali mit einer gleichen Gewichtsmenge von Wasser wohl befreiter überchlorsaurer Baryterde vermischt. Man reibt sie in einem Mörser sehr genau zusammen und bringt sie in eine kleine Retorte, die sich mit einer Abkühlungs-Anstalt, welche mit Eis umgeben ist, in Verbindung befindet, und in eine kleine Vorlage mündet, z. B. in ein an einem Ende zugeblasenes Glasrohr, welches auch mit Eis umgeben wird. Die Destillation geschieht aus einem Oelbade. Erst nachdem das Bad über +100° hat, beginnt die Entwickelung des Aethers, worauf die Temperatur allmälig erhöht wird, aber +170° nicht übersteigen darf, und geschieht die Temperatur-Erhöhung recht vorsichtig und langsam, so ist noch unter +170° aller Aether gebildet und überdestillirt. Wiewohl bei der Destillation keine besondere Gefahr stattfindet, wenn die angeführte Temperatur gehörig beobachtet wird, so muss doch der Destillations-Apparat mit Schirmen umgeben werden, und der Arbeiter muss sich mit einer Maske, mit einer Brille

*) L. and E. Phil. Mag. XIX, 370.

von starkem Glas und mit dicken ledernen Handschuhen versehen, um für den Fall einer Explosion geschützt zu sein.

Der Aether bildet sich nicht mit überchlorsaurem Kali, auch nicht aus zweifach schwefelsaurem Aethyloxyd und überchlorsaurer Baryterde.

Die eigentliche Gefahr liegt in der Behandlung des Aethers, indem derselbe eben so hinterlistig explodirt, wie Chlorstickstoff und Knallsilber, oft ohne dass man die Ursache davon einsehen kann. Dem Aether folgt gewöhnlich ein wenig Wasser mit, und versucht man dieses mechanisch auf andere Weise davon abzuscheiden, als durch einen am Ende befeuchteten Streifen von Löschpapier, so explodirt er meistens. Sie rathen daher an, ein wenig wasserfreien Alkohol in die Vorlage zu giessen, mit dem der Aether dann eine Lösung bildet, in welcher er nicht explodirt. Will man mit dem Aether Versuche anstellen, so fällt man ihn mit Wasser aus einer kleinen Portion von dieser Auflösung, und giesst das Liquidum auf ein Filtrum, worauf der Aethertropfen zurückbleibt und dann mit weniger Gefahr von dem Papier abgenommen werden kann.

Das überchlorsaure Aethyloxyd, $\dot{A}e\overset{\cdots}{\bar{Cl}}$, ist ein durchsichtiges, farbloses Liquidum, riecht eigenthümlich angenehm, schmeckt süsslich und hintennach beissend, und sinkt in Wasser schnell zu Boden. Es explodirt durch brennende oder glühende Körper, durch Reibung, durch einen Schlag, und zuweilen ohne deutliche Ursache. Die Explosion schien ihnen gewaltsamer zu sein, als wie von irgend einem anderen Körper. Es

löst sich nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol, und diese Lösung kann, wenn sie nicht gar zu concentrirt ist, angezündet werden, worauf sie ohne Explosion verbrennt. In kochendem Wasser kommt es nicht ins Sieden und explodirt auch nicht *). Bei seiner Fällung aus Alkohol durch Wasser wird ein Theil davon zersetzt. Durch eine Lösung von Kali in Alkohol wird es sogleich zersetzt, unter Ausscheidung von überchlorsaurem Kali. Bei seiner Explosion wird es gerade auf in 1 Doppelatom Salzsäure, 4 Atome Kohlenoxyd und 4 Atome Wasser zersetzt.

Oxaminsaures Aethyloxyd.

Ich erwähnte bei der Beschreibung der Oxaminsäure, S. 80, der Entdeckung von Balard, dass das Oxamethan oxaminsaures Aethyloxyd ist. Es glückte ihm, durch tropfenweises Vermischen einer siedenden Lösung des Oxamethans in Wasser mit Ammoniak oxaminsaures Ammoniak hervorzubringen, während sich Alkohol mit den Wasserdämpfen verflüchtigte, und er bemerkt, dass schon Dumas und Boullay, welche das Oxamethan entdeckten, bei der Zersetzung desselben mit Barythydrat ein in Wasser schwer lösliches Barytsalz erhalten hätten, dessen Beschreibung mit oxaminsaurem Baryt übereinstimme.

Weinsaures Aethyloxyd-Kali u. s. w.

De la Provostaye **) hat die Krystallform des weinsauren Aethyloxyd-Kali's, des traubensauren Aethyloxyd-Kali's und des weinsauren Aethyloxyd-

*) In der Abhandlung steht: „We have tryed it in boiling water *with* explosion or ebullition", worin with ein Druckfehler statt *without* zu sein scheint.

**) Ann. de Ch. et de Phys. III, p. 139.

Baryts beschrieben. In Betreff der Einzelheiten muss ich auf die Abhandlung verweisen.

Fumarsaures Aethyloxyd.

Hagen*) hat gefunden, dass wenn man Aepfelsäure oder Fumarsäure, gleichgültig welche von beiden, in wenigem wasserfreiem Alkohol auflöst, diese Lösung mit Salzsäuregas sättigt und destillirt, so erhält man zuerst Chloräthyl, und bei einer viel höheren Temperatur geht *fumarsaures Aethyloxyd* über. Dasselbe glückte nicht mit Alkohol und concentrirter flüssiger Säure. Es bildet eine ölartige Flüssigkeit, die nach Obst riecht und in Wasser untersinkt, worin es jedoch so auflöslich ist, dass es vortheilhafter ist, dasselbe aus der sauren Flüssigkeit abzudestilliren, als es aus dieser durch Wasser auszufällen. Durch Kali wird es bei gelinder Erwärmung in Fumarsäure und Alkohol zersetzt. Die Analyse entsprach der Formel $C^4H^{10}O + C^4H^2O^3$.

Uebergiesst man diese Aethyloxyd-Verbindung mit ihrer mehrfachen Volummenge kaustischen Ammoniaks und stellt das Gemenge einige Zeit bei Seite, so setzen sich daraus glänzende, weisse Schuppen ab, die eine Verbindung sind, welche *Fumaramid* genannt werden kann, und welche aus $C^4H^2O^2 + NH^2$ zusammengesetzt ist. Sie ist unlöslich in kaltem Wasser, aber löslich in siedendem, woraus sie wieder anschiesst. Beim längeren Verweilen unter Wasser verwandelt sie sich in fumarsaures Ammoniak. Kali bildet damit, unter Entwickelung von Ammoniak, fumarsaures Kali. Bei der trocknen Destillation geht zuerst Ammoniak weg, und darauf folgt,

**) Ann. der Ch. u. Pharm. XXXVIII, 274.

unter Zurücklassung von Kohle, ein krystallinisches Sublimat, welches Maleinsäure zu sein scheint.

Veratrumsaures Aethyloxyd.

Will *) hat *veratrumsaures Aethyloxyd* hervorgebracht und analysirt. Diese Säure (Jahresb. 1841, S. 304) besteht aus $C^{18}H^{18}O^{7} + \dot{H}$. Ihre Aethyloxydverbindung bildet sich leicht, wenn man sie in starkem Alkohol auflöst, und die Lösung, welche nicht gar zu concentrirt sein muss, in der Wärme mit Salzsäuregas sättigt. Hat man zu wenig Alkohol angewendet, so krystallisirt die Säure leicht aus, wenn das Salzsäuregas hinzukommt. Dann werden Chloräthyl und Salzsäure aus der Lösung abdestillirt und der Rückstand mit Wasser verdünnt, wodurch sich der neue Aether in Gestalt eines dicken öligen Liquidums abscheidet, welches mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Natron gewaschen wird, wobei es erstarrt. Darauf wird es mit Wasser gewaschen und getrocknet. Es bildet eine feste, strahlig-krystallinische Masse, die sich leicht zu Pulver reiben lässt, 1,121 specif. Gewicht hat, unter Wasser bei + 42° schmilzt, aber beim Erkalten wieder erstarrt. Es ist fast geruchlos, schmeckt schwach gewürzhaft, bitter und brennend, ist fast unlöslich in Wasser, aber auflöslich in Alkohol, und krystallisirt bei dessen Verdunstung in sternförmig gruppirten Nadeln. Bei der trocknen Destillation wird es theilweise zersetzt. Es kann angezündet werden, und brennt dann mit gelblicher, leuchtender Flamme. Die Analyse stimmte mit $C^{4}H^{10}O + C^{18}H^{18}O^{7}$ überein.

*) Ann. der Ch. u. Pharm. XXXIV, 198.

Gerhardt und Cahours *) haben *cuminsaures Aethyloxyd*, wie bereits S. 307 angeführt wurde, dargestellt und analysirt. Es wird auf die Weise erhalten, dass man Cuminsäure in wasserfreiem Alkohol auflöst, die Lösung mit Salzsäuregas sättigt, dann Chloräthyl und Salzsäure daraus abdunstet und den Rückstand über offenem Feuer bis zur Trockne destillirt. Das Destillat wird mit einer Lösung von kohlensaurem Natron gewaschen, getrocknet und über Bleioxyd rectificirt. Es ist ein farbloses Liquidum, leichter als Wasser, und besitzt einen angenehmen Aepfelgeruch. Sein Siedepunkt ist $+ 240^0$, sein specif. Gewicht in Gasform nach Versuchen $= 6{,}45$ und nach der Rechnung $= 6{,}583$. Es ist unlöslich in Wasser, aber mit Alkohol und Aether nach allen Verhältnissen mischbar. Durch Kali wird es in Alkohol und in Cuminsäure zersetzt. Es ist $= C^4H^{12}O + C^{20}H^{22}O^3$. Cuminsaures Aethyloxyd.

Cahours **) hat *anissaures Aethyloxyd* hervorgebracht und analysirt. Es wird auf dieselbe Weise erhalten, wie das vorhergehende. Seiner Eigenschaften hat er mit keinem Wort erwähnt. Seine Zusammensetzung wurde $= C^4H^{10}O + C^{16}H^{12}O^5$ gefunden (vergl. S. 317). Anissaures Aethyloxyd.

Playfair ***) hat *myristinsaures Aethyloxyd* dargestellt und analysirt. Es wird erhalten, wenn man die Säure in wasserfreiem Alkohol auflöst und die Lösung in der Wärme mit Salzsäuregas sättigt, wobei sich die Verbindung abscheidet Myristicins. Aethyloxyd.

*) Ann. de Ch. et de Phys. I, 47.

**) Ibid. II, 292.

***) Ann. der Ch. u. Pharmac. XXXVII, 157.

und auf der Oberfläche ansammelt. Man wäscht sie mit destillirtem Wasser und trocknet sie über Chlorcalcium. Beim Waschen mit kohlensaurem Natron wird viel davon zersetzt.

Es ist farblos oder zuweilen gelblich, ölartig, hat 0,864 specif. Gewicht, löst sich wenig in kaltem, aber leicht in warmem Alkohol und Aether. Es weicht in seiner Zusammensetzung in so fern von einer eigentlichen Aetherart ab, als es aus 1 Atom wasserhaltiger Säure und 1 Atom der Aethyloxydverbindung besteht $= \dot{A}e\bar{M}y + \dot{H}\bar{M}y$, analog der Aetherschwefelsäure, der Aetherweinsäure, dem Talgsäure-Aether (Jahresb. 1831, S. 463) u. s. w. Sonderbarer Weise hat Playfair bemerkt, dass es sich durch kohlensaures Natron vermindert, ohne dass er aber versuchte, Salze damit hervorzubringen.

Oenanthylsaures Aethyloxyd.

Tilley *) hat *oenanthylsaures Aethyloxyd* dargestellt (Vergl. S. 290). Es wird wie das vorhergehende dargestellt und gereinigt. Es bildet ein farbloses Liquidum, riecht angenehm, schmeckt brennend, ist leichter als Wasser, und unlöslich darin, aber löslich in Alkohol und in Aether. Es krystallisirt, wenn man es stark abkühlt. Es wurde aus $C^4H^{10}O + C^{14}H^{26}O^5$ zusammengesetzt gefunden.

Aether mit Phosphor.

Zeise **) hat das Verhalten des Phosphors zu Aether, zu einer Lösung von Kalihydrat in Alkohol, und zu Aceton untersucht und hat gefunden, dass sich dabei Verbindungen des Phosphors und

---

*) Ann. der Ch. u. Pharm. XXXIX, 162.

**) Forhandlinger vid de skandinaviske Naturforskeres andet Möde. p. 203.

seiner Säure mit organischen Oxyden bilden, von einer Art, wovon wir früher nur wenige Beispiele kannten. Lässt man Phosphor mit Aether oder mit Aceton zusammen in einem verschlossenen Gefäss stehen, so löst sich viel Phosphor auf und die Lösung wird sauer, aber nicht auf Kosten der Luft. Zeise hat diese Säuren concentrirt und eine Untersuchung mit denselben begonnen, deren Endresultat jedoch noch nicht allgemein bekannt gemacht worden ist. Ich verschiebe daher die Mittheilung dessen, was er bereits über diese Phosphorverbindungen angeführt hat, bis ich, wie ich hoffe, Gelegenheit haben werde, über die Arbeit in ihrem ganzen Umfange berichten zu können.

Saure Gährung. Bildung der Milchsäure.

Bekanntlich fand Fremy vor nicht langer Zeit, dass sich eine Lösung von Zucker, wenn man sie bei + 30° mit Lab einige Zeit in Berührung stehen lässt, in Milchsäure verwandelt. Ueber diesen Gegenstand hat er in Gesellschaft mit Boutron-Charlard *) eine interessante Abhandlung mitgetheilt, aus der hervorgeht, dass nicht allein Lab, sondern auch thierische Häute, stickstoffhaltige Körper im Allgemeinen, und auch Diastas diese Eigenschaft besitzen. Was das letztere anbetrifft, so ist es jedoch noch nicht so sicher, dass es diese Eigenschaft hat, weil das Resultat nicht mit Anwendung von reinem Diastas, sondern von mit Wasser angerührtem Malzschrot erhalten wurde, in welchem die stickstoffhaltigen Bestandtheile die Wirkung hervorgebracht ha-

*) Ann. der Ch. u. Pharm. XXXIX, 181.

ben können, welche hier dem Diastas zugeschrieben wird. Inzwischen bringen diese Häute, das Lab oder das Malz diese Milchsäure-Gährung nicht im frischen Zustande hervor, sondern sie müssen erst vorher, gleichwie der Körper, aus welchem sich die Weinhefe bildet, im aufgeweichten Zustande eine Veränderung auf Kosten der Luft erlitten haben. Trifft man dann den richtigen Grad der Veränderung, so verwandeln sie den Zucker in Milchsäure ohne Gasentwickelung und ohne andere Nebenproducte. Hat man aber den richtigen Punkt nicht getroffen, was immer von einem glücklichen Zufall abhängt, so wird zwar der Zucker zerstört, aber es entstehen andere Producte, z. B. ein Schleim, Mannazucker, und es findet selbst statt, dass die Membran Weingährung hervorbringt. Hat man dann eine Membran, die sich an verschiedenen Stellen in ungleich weit vorgeschrittener Veränderung befindet, so kann man durch ihre Einwirkung auf Zucker alle diese Körper zugleich und also ein complexes Resultat bekommen. Der Milchzucker hat dieselbe, wenn nicht noch grössere, Neigung, in Milchsäure-Gährung überzugehen, wie der Traubenzucker, und er wird durch aufgeweichtes und ein wenig sauer gewordenes Malzschrot leicht in Säure verwandelt.

Die vortheilhafteste Bereitungsmethode der Milchsäure durch diese Art von Gährung ist nach ihrer Erfahrung folgende: Man vermischt 6 bis 8 Pfund Milch mit einer Lösung von 200 bis 300 Grammen Milchzucker und lässt das Gemenge einige Tage lang in der Sommerwärme sauer werden. Die Milch gerinnt dann dadurch, dass sich

das Casein mit Milchsäure verbindet und unlöslich wird, wodurch sich der katalytische Einfluss desselben vermindert, daher setzt man dann Natronbicarbonat zu bis zur genauen Sättigung der freien Säure. Nach 24 bis 36 Stunden ist sie aufs Neue gesäuert, wo man sie wieder mit Natronbicarbonat versetzt und wieder sauer werden lässt, was dann noch so oft abwechselnd wiederholt wird, als noch Milchzucker übrig ist. Nach Beendigung der sauren Gährung wird die Flüssigkeit aufgekocht, von dem coagulirten Casein abfiltrirt, und in gelinder Wärme bis zur Syrupdicke verdunstet. Der Rückstand wird mit starkem Alkohol übergossen, welcher das milchsaure Natron auflöst, worauf man ihn wieder abfiltrirt. Aus dieser Lösung wird das Natron so genau wie möglich durch Schwefelsäure ausgefällt, und dann daraus der Alkohol abdestillirt. Die rückständige saure Flüssigkeit wird mit kohlensaurem Kalk gesättigt, filtrirt, krystallisiren gelassen und aus dem erhaltenen Kalksalze die Säure auf die gewöhnliche Weise abgeschieden.

Producte der Fäulniss. Humus.

Hermann *) hat eine Untersuchung über die Bestandtheile des Humus oder der eigentlichen Dammerde angestellt. Er theilt sie in vier Klassen, nämlich 1) in solche, welche durch Wasser ausgezogen werden, und welche Humusextract und 4 Arten von Quellsäuren: Holzquellsäure, Torfquellsäure, Ackerquellsäure und Porlaquellsäure umfassen; 2) in solche, welche darauf mit einer Lösung von essigsaurem Natron aus-

*) Journ. f. pract. Chem. XXII, 65. XXIII, 375.

gezogen werden können: Torfsäure, Tula-Ackersäure, sibirische Ackersäure und Porla-Quellsatzsäure; 3) in solche, die hernach mit kaustischem Kali ausgezogen werden: Anitrohumussäure, Zuckerhumussäure, Holzhumussäure und Metahumussäure; und 4) in solche Körper, die sich weder in Wasser, noch in Säuren oder in Alkalien lösen: Anitrohumin, Nitrohumin und Nitrolin. Die meisten von diesen Körpern sind analysirt und enthalten, mit Ausnahme von nur zweien, eine ungerade Anzahl von Stickstoffatomen, z. B. 3, 5, 7, 9. Keine von diesen Analysen hat ein Resultat gegeben, welches einem von den nach Mulder im letzten Jahresberichte angeführten ähnlich ist. Mit Ausnahme der Anitrohuminsäure und des Anitrohumins, enthalten alle Stickstoff, selbst die schon von Mehreren vorher untersuchte Zuckerhumussäure, welche während ihrer Bildung Stickstoff aus der Luft aufnimmt (so dass ihr Atom 3 einfache Atome davon enthält). Er gibt auch an, dass Stickstoff bei der Fäulniss aus der Luft aufgesogen und auf diese Weise als Bestandtheil in die meisten Producte der Fäulniss eingeführt werden soll. Ich glaube nicht nöthig zu haben, aus dieser Arbeit noch mehr anzuführen.

Torf. Reinsch *) hat Torf nach einander mit Wasser, Alkohol, Aether und Alkali behandelt, und in 1000 Theilen der von ihm auf diese Weise analysirten Probe gefunden:

*) Journ. f. pract. Ch. XXIV, 274.

Freie Quellsäure	0,001
Quellsaures Kupferoxyd	0,003
In kaltem Alkohol lösliches, rothes Harz	0,020
In kaltem Alkohol lösliches, zähes Harz	0,011
In heissem Alkohol lösliches Harz (Wachs)	0,026
In Aether lösliches Harz	0,009
In Kali lösliche Torfhumussäure	0,707
In Kali unlösliche Torfhumussäure . . .	0,113
Lösliche und unlösliche unorganische Stoffe und Wasser	0,110

Die Gegenwart des Kupferoxyds wurde auch in der Torfasche mit dem Löthrohre entdeckt. Bei der trocknen Destillation lieferte dieser Torf eine ammoniakalische Flüssigkeit, welche ausweist, dass er auch Stickstoff oder selbst Ammoniak in einer unlöslichen Verbindung enthält.

Der Fürst Salm-Horstmar *) hat durch trockne Destillation des Torfs von Coesfeld bei Münster mit der doppelten Gewichtsmenge Kalihydrat Ammoniak erhalten, welches, in Salzsäure aufgefangen, 0,08 vom Gewicht des Torfes Salmiak gab, entsprechend 0,021 Stickstoff.

Quellsäure.

Derselbe **) hat Quellsäure in destillirtem Wasser gefunden, was wohl dem wenig Ehre macht, der dasselbe destillirt hatte. Im Regenwasser fand er Kali und Natron, verbunden mit Schwefelsäure und Quellsäure. Auch fand er diese Säure im gebrannten Caffé, indem er diesen mit Wasser auszog und die Lösung mit feuchtem Thonerdehydrat behandelte, von dem die gefärbten Stoffe eingesogen wurden. In der hellgelben

*) Poggend. Ann. LIII, 624.

**) Ibid. LIV, 254.

Flüssigkeit war dann Quellsäure enthalten. Auf dieselbe Weise fand er sie auch in geröstetem Roggen.

Braunkohle. Krämer *) hat die Braunkohlen vom Westerwald analysirt. Er theilt sie in drei Arten: gewöhnliche, bituminöse und dichte, und lockere Braunkohle. Die gewöhnliche gab bei der trocknen Destillation 53,5 Procent Kohle, die Asche (= 28,3 Proc.) mit eingerechnet. Die lockere gab 45,1 Proc. Kohle, wovon 15,5 Proc. Asche, die in beiden Fällen hauptsächlich aus Kieselerde bestand.

Die Analyse wurde auf die Weise angestellt, dass er die Braunkohlen der Reihe nach mit Wasser, Aether, Schwefelkohlenstoff oder Alkohol, kaustischem Natron und Säuren auszog.

Gewöhnliche Braunkohle. Wasser löste daraus fast nur unorganische Salze auf, aber es färbte sich gelblich durch eine Spur von einem organischen Körper. Diese Salze sind Gyps, Chlorcalcium und Kochsalz, welche zusammen nicht ½ Tausendtel ausmachen.

Aether zog ein Harz aus, welches dem ganz ähnlich ist, welches Schwefelkohlenstoff aus Steinkohlen auszieht.

Alkohol von 0,835 zieht zwei Körper aus, die Forchhammer's Boloretin und dessen Verbindung mit Huminsäure (Jahresb. 1842, S. 226) ganz ähnlich sind, und deren Trennung auf dieselbe Weise gelang. Forchhammer hatte diese ebenfalls aus einem, in einem Torflager gefundenen Tannenholz ausgezogen. Das, was Wasser,

---

*) Archiv der Pharmac. XXVII, 70.

Aether und Alkohol ausgezogen hatten, betrug zusammen 7 Procent.

Natronhydrat zog 15,1 Procent von einem Körper aus, der alle Eigenschaften der Huminsäure besass. Es wurde dadurch vollkommen gesättigt, und wurde die Verbindung dann mit einem Ueberschuss von Natron digerirt, so entwickelte sich deutlich Ammoniak, in Folge der Zersetzung von huminsaurem Ammoniak. Es blieb huminsaurer Kalk ungelöst; wurde dann der Kalk mit Salzsäure ausgezogen, so löste Natron hernach Huminsäure auf.

Der schwarze Körper, welcher dann in der erwärmten Natronlauge zurückblieb, enthielt, ausser den Bestandtheilen der Asche, einen Körper, der alle Eigenschaften des Humins besass, und welcher durch fortgesetztes Kochen mit kaustischem Natron allmälig in Huminsäure verwandelt wurde, die dann aus dem Natron durch Salzsäure ausgefällt werden konnte.

In dem Braunkohlenextract wurde Quellsäure gesucht, aber keine Spur davon gefunden.

Die *lockere Braunkohle* gab bei einer gleichen Behandlung ungefähr dieselben Bestandtheile. Die mit Natron erhaltene Lösung gab eine Huminsäure von hellerer Farbe, ähnlich Mulder's Ulminsäure, und nach der Ausfällung derselben konnte Quellsäure aus der Lösung auf die gewöhnliche Weise durch essigsaures Kupferoxyd abgeschieden werden.

Producte der trocknen Destillation, Naphtalinschwefelsäure.

Wöhler *) hat folgende leichte Methode angegeben, um Naphtalinschwefelsäure krystallisirt

*) Ann. der Ch. u. Pharm. XXXVII, 197.

darzustellen. Man löst in höchst concentrirter Schwefelsäure bei $+ 90^{0}$ so viel Naphtalin auf, als sich darin auflösen kann, und lässt das dicke Liquidum, was sich in einem verschlossenen Gefäss flüssig erhält, in Berührung mit Luft stehen, aus der dann die Schwefelsäure allmälig Feuchtigkeit anzieht, wodurch die ganze Masse in einigen Tagen zu einer schmutzig violetten, ganz festen Masse erstarrt, die (unter einer Glasglocke) auf einen Ziegelstein gelegt wird, welcher die flüssige Schwefelsäure daraus einsaugt, worauf sie zwischen zwei anderen Ziegelsteinen ausgepresst wird. Sie bleibt dabei fast weiss zurück in Gestalt von talkähnlichen Schuppen. Sie wird in Folge eines Rückhalts von Schwefelsäure in der Luft feucht, und löst sich vollkommen in Wasser und in Alkohol. Sie ist ein Gemenge von krystallisirter, *wasserfreier* Naphtalin- und Naphtinschwefelsäure, und bildet, wenn man sie mit Basen sättigt, Salze von beiden. Dasselbe Resultat wird erhalten, wenn man die Lösung des Naphtalins in Schwefelsäure direct mit ein wenig Wasser vermischt.

Der Ausdruck *wasserfrei* ist wohl ein Druckfehler und soll heissen *wasserhaltige* Säuren, welche krystallisiren, gerade aus dem Grunde, weil die Schwefelsäure mehr Wasser aufgenommen hat, als sie mit grösserer Kraft zurück halten kann, als diejenige, mit welcher die gepaarte Säure das Wasseratom bindet, welches die Base repräsentirt.

Naphtalin mit Salpetersäure.

Marignac *) hat das Verhalten des Naphtalins zur Salpetersäure untersucht, oder richtiger

*) Ann. d. Ch. und Pharm. XXXVIII. 18.

die fortgesetzte Einwirkung der Salpetersäure auf die Producte des Naphtalins durch Salpetersäure, welche Laurent hervorgebracht hat (Jahresb. 1837, S. 348). Das letzte Product von diesen war salpetersaures Dekahexyloxyd (Nitronaphtalèse L) = $C^{10}H^{6}O + \ddot{N}$.

Nachdem sich dieses aus Naphtalin durch Salpetersäure in einer Retorte gebildet hatte, wurde die Salpetersäure abdestillirt und die Retorte auf einer Sandkapelle fortwährend erhitzt, während concentrirte Salpetersäure durch einen fein ausgezogenen Trichter tropfenweise nach einander hinzugefügt wurde, und nachdem deren Einwirkung aufgehört hatte, wurde mehr davon hinzugesetzt. So wurde mehrere Tage lang fortgefahren und jeden Abend mit Wasser ausgezogen, was sich am Tage von löslichen Producten gebildet hatte.

Auf diese Weise wurde am Ende erhalten 1) eine geringe Menge einer in Wasser löslichen Säure: *Nitronaphtalinsäure*; 2) ein in der Wölbung der Retorte in Nadeln sublimirter Körper, welcher unzersetztes salpetrigsaures Dekahexyloxyd war, und 3) ein in Wasser unlöslicher neuer Körper, *Nitronaphtalèse*. M.

Der letztere ist durch ein Harz gelb gefärbt, welches durch Aether ausgezogen werden kann, und in geringer Menge eingemischt ist. Das Zurückbleibende ist ein gelbliches Pulver, welches wenig über + 100° schmilzt und in mässig erhöhter Temperatur unverändert sublimirt werden kann, welches aber bei einer zu starken Temperatur verpufft mit Zurücklassung von Kohle. Es ist unlöslich in kaltem Wasser, fast

cher einen Theil von der Säure mit auflöst; aber schüttelt man dann die Lösung mit Wasser, so zieht dieses die Säure aus und lässt das Harz in dem Aether zurück. Beim Erhitzen schmilzt die Säure und wird dann zersetzt. Sie löst sich leicht in Alkohol und in Aether, und krystallisirt aus dem letzteren in kleinen, aber regelmässigen, rhombischen, platten Prismen, so abgeplattet, dass sie sechsseitige Blätter zu sein scheinen. Bei + 100° verliert sie nichts an Gewicht. Sie wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Die Säure.			Das Silbersalz.		
	Gefund.	At.	Berechn.	Gefund.	At.	Berechn.
Kohlenstoff	45,73	16	45,94	22,56	12	22,90
Wasserstoff	2,55	10	2,35	0,86	6	0,70
Stickstoff	6,59	2	6,65	2,45	2	3,31
Sauerstoff	45,13	12	45,06	20,42	10	18,73
			Åg	53,31	2	54,36,

$= C^{16}H^{6}O^{5} + \ddot{\ddot{N}} + 2\dot{H}$, worin 2 Atome Wasser durch 2 Atome $\dot{R}$ ersetzt werden. Sie sättigt 2 Atome Basis, was wohl anzudeuten scheint, dass sie eine Doppelsäure ist, deren beide Säuren Salze geben, welche aber zu einem Doppelsalze mit einander verbunden bleiben.

Das *Ammoniaksalz* ist leichtlöslich und krystallisirt in Schuppen. Das *Barytsalz* ist ein unlösliches, gelbweisses Pulver. Das *Bleioxydsalz* wird eben so erhalten, aber es enthält 4 Atome Bleioxyd. Das *Silberoxydsalz* ist weiss, pulverförmig, unlöslich und explodirt beim Erhitzen gleichwie die übrigen Salze.

Wird das Bleisalz in Wasser durch Schwefelwasserstoff zersetzt, so erhält man in der Flüssig-

keit eine Säure aufgelöst, welche eine Lösung von essigsaurem Bleioxyd mit weisser, wenig gelblicher Farbe fällt. Dieses Salz wurde aus $3\dot{P}b + \dddot{N} + C^{16}H^{8}O^{4}$ zusammengesetzt gefunden.

Marignac behandelte Naphtalinchlorür, $C^{10}H^{8}Cl$, mit Salpetersäure und erhielt dadurch eine Säure, die etwas verschieden war von der, welche Laurent aus Naphtalinchlorid mit Salpetersäure hervorgebracht hat, nämlich der Dekatetrylsäure (Naphtalinsäure L.), und ausserdem ein flüchtiges, ölartiges Product.

Die *Säure*, welche Marignac ebenfalls Naphtalinsäure nennt, ist schwer löslich in kaltem Wasser, aber löslicher in siedendem, woraus sie beim Erkalten in kleinen, gelblichen Krystallbüscheln anschiesst. Sie bildet mit Ammoniak ein saures Salz, welches in farblosen, sechsseitigen Blättern anschiesst. Sie kann unverändert sublimirt werden und gibt beim Schmelzen mit Kalihydrat Ammoniak. Sie ist also stickstoffhaltig. Ihr Atomgewicht ist nach einer Mittelzahl von 4 Versuchen mit dem Silbersalz = 2461, die von Laurent hat 2641. Das Silbersalz enthält 2 Atome Silberoxyd, 16 Atome Kohlenstoff und 10 Atome Wasserstoff. Genauer ist ihre Zusammensetzung nicht bestimmt worden. Sie scheint jeden Falls eine gepaarte Salpetersäure zu sein. Nach den Angaben sieht es aus, als vermuthe Marignac, dass es sich mit der Dekatetrylsäure ebenfalls so verhalte, aber diesem scheint doch durch das Verhalten ihrer Salze beim Erhitzen widersprochen zu werden.

Das flüchtige, ölartige Product, welches bei

der Bereitung dieser Säure der Salpetersäure in die Vorlage folgt, scheidet sich daraus ab, aber es ist in kleiner Menge darin löslich, was durch Destillation daraus erhalten werden kann, indem es dann dem zuerst Uebergehenden folgt. Man reinigt es durch Waschen und Rectificiren mit Wasser. Es bildet ein farbloses, durchsichtiges Liquidum, hat 1,685 specif. Gewicht bei + 15°, einen reizenden Geruch wie Chlorcyan, und sein Dampf greift die Augen an. Es ist neutral, löst sich wenig in Wasser, was jedoch einen Geruch davon annimmt, leicht in Alkohol und Aether, und ein wenig in Schwefelsäure und in Salpetersäure. Es löst sich nicht in Kalilauge, setzt man aber Kalihydrat zu seiner Lösung in Alkohol, so schiesst allmälig ein Kalisalz daraus an, welches beim Erhitzen verpufft. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	7,08	2	6,97
Chlor	40,87	4	40,39
Stickstoff	16,39	4	16,15
Sauerstoff	35,66	8	36,49.

Es gab bei der Analyse so geringe Spuren von Wasser, nämlich 3 bis 4 Tausendtheile, dass Wasserstoff seiner Zusammensetzung nicht anzugehören scheint. Wie die Bestandtheile darin gruppirt sein können, ist schwierig zu entscheiden. Marignac nimmt die Atomzahlen nur halb so gross an, woraus nichts gemacht werden kann. Vorschlagsweise könnte man es halten für $= C Cl^2 + CO^2 + 2\ddot{N}$, selbst für $Cy Cl^2 + \ddot{\ddot{N}}$. Marignac wollte das Gasvolum bestimmen, welches es beim

Erhitzen über Quecksilber einnimmt, aber dabei bildete sich zuerst Quecksilberchlorür und eine kleine Menge von einem beständigen Gase. Beim stärkeren Erhitzen explodirte es und gab Chlor, Kohlensäure und Stickoxyd. Dies passt zu der vorgeschlagenen Gruppirung; der Kohlenstoff in dem Kohlensuperchloride reicht gerade hin, um mit der salpetrigen Säure Kohlensäure und Stickoxydgas zu bilden.

Retinylschwefelsäure.

Ich habe im Vorhergehenden, S. 308, eines flüchtigen Oels, des Cumins erwähnt, welches isomerisch ist mit Pelletier's und Walter's Retinyl, das wir im Jahresberichte 1840, S. 614, Harzöl genannt haben. Gerhardt und Cahours*), welche das Cumin entdeckten und dessen isomerische Beschaffenheit mit dem Harzöl bemerkten, versuchten, ob nicht auch dieses, gleichwie das Cumin, bei der Auflösung in rauchender Schwefelsäure eine eigenthümliche gepaarte Schwefelsäure bilde. Dies findet wirklich statt. Man erhält eine gepaarte Schwefelsäure, die vollkommen so, wie die Cumidschwefelsäure, zusammengesetzt ist, nämlich $= C^{18}H^{22}SO^{2} + \dot{H}\dddot{S}$. Aber sie ist damit nicht identisch. Sie haben das Barytsalz dieser Säure dargestellt, und dieses zeigt verschiedene Abweichungen von dem cumidschwefelsauren Baryt. Sie nennen die Säure *Retinylschwefelsäure*. Ihr Barytsalz ist bei weitem nicht so leicht löslich in Wasser, wie der cumidschwefelsaure Baryt; es schiesst in krystallinischen Rinden an, und seine concentrirte Lösung erstarrt nicht beim Erkalten, wie der cu-

*) Ann. de Ch. et de Phys. I, 93.

midschwefelsaure Baryt. Retinylschwefelsaurer Baryt ist unlöslich in wasserfreiem Alkohol, der cumidschwefelsaure Baryt löst sich darin leicht auf. Im Uebrigen fällt der retinylschwefelsaure Baryt nicht die meisten Erd- und Metallsalze, worin er mit dem cumidschwefelsauren Baryt übereinstimmt.

Phenyl, Säuren und Producte der Metamorphose desselben.

Laurent *) hat eine sehr interessante Untersuchung über die Producte der Metamorphose des Theeröls mitgetheilt.

Er destillirte 50 französische Pfund Theer in einer kupfernen Destillirblase und fractionirte das Destillat. Anfänglich gingen Brandöle über, welche +100° bis +150° Siedepunkt hatten, darauf ähnliche Brandöle, welche +150° bis +200° Siedepunkt besassen, dann folgte Naphtalin und nun wurde die Destillation unterbrochen. Die Brandöle, welche zwischen +150° und +200° erhalten wurden, wurden bis zu +150° erhitzt und dann mit einer höchst concentrirten Lösung von Kalihydrat in Wasser, in welche zu Pulver geriebenes Kalihydrat eingerührt worden war, vermischt. Das Oel vereinigt sich damit, unter Entwickelung eines starken und unangenehmen Geruchs, zu einer teigigen, krystallisirten Masse, die nach dem Erkalten mit Wasser übergossen wurde, worin sich ein Kalisalz auflöste, unter Abscheidung eines dünnflüssigen Oels, welches abgeschieden wurde. Die Kalilösung wurde filtrirt und mit Salzsäure gesättigt, wodurch sich ein öläbnlicher Körper abschied, der auf der Flüssigkeit schwamm. Es wurde abgenommen,

*) Ann. de Ch. et de Phys. III, 195.

mit Wasser gewaschen, auf geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet und einige Male rectificirt, worauf er einen Siedepunkt zwischen + 187° und + 188° hatte. Diesen Körper nennt er *Hydrate de phenyle* oder *Acide phénique*, aber er zieht den ersten Namen vor. Wir können ihn *Phenyloxyd* nennen; er zeigt keine saure Reaction, aber er verbindet sich mit Basen. Er ist sehr ähnlich dem Kreosot und der Carbolsäure, und Laurent vermuthet, dass die letztere nichts anderes sei, als weniger reines Phenyloxyd. Es besitzt ganz den Geruch des Kreosots, aber nicht dessen Zusammensetzung, und ausserdem verschiedene davon abweichende Eigenschaften. Phenyloxyd.

Lässt man es sehr langsam bis zu + 8° oder + 10° abkühlen, so krystallisirt es, um so regelmässiger, je langsamer die Abkühlung geschieht, in farblosen, langen, vierseitigen, rechtwinkligen Nadeln, die zwischen + 34° und + 35° schmelzen. Sein specif. Gewicht ist = 1,065 bei + 18°. In Berührung mit Luft schmelzen die Krystalle sogleich, durch den Einfluss ihrer Feuchtigkeit, aber die Analyse zeigt, dass es doch kein chemisch gebundenes Wasser aufgenommen hat. Ueber geschmolzene Phosphorsäure kann es unverändert abdestillirt werden. Uebergiesst man es mit Wasser, so löst dieses ein wenig auf, und das Phenyloxyd selbst nimmt auch ein wenig Wasser auf. Alkohol und Aether lösen es in allen Verhältnissen auf. Es löst Schwefel und Jod auf. Durch Chlor und Brom wird es metamorphosirt. Sein Verhalten zu Schwefelsäure und zu Salpetersäure soll weiter unten angeführt werden. Kalium entwickelt daraus in der

Wärme Wasserstoffgas und bildet eine in Nadeln krystallisirende Verbindung. Es vereinigt sich leicht mit Kalihydrat, aber es löst sich nicht in Ammoniak. Es coagulirt Albumin, stillt Zahnschmerzen und greift das Zahnfleisch an, gleichwie das Kreosot. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff *)	76,94	12	76,93
Wasserstoff	6,61	12	6,40
Sauerstoff	16,45	2	16,67,

$= C^{12}H^{10}O^{2} + \dot{H}$. Diese Formel gibt Laurent in der Vermuthung, dass bei der Verbindung des Oxyds mit Salzbasen das $\dot{H}$ gegen $\dot{R}$ ausgewechselt werde. Diese Vermuthung, welche Veranlassung zu dem Namen Hydrate de phényle gab, hätte jedoch auf experimentellem Wege dargelegt werden müssen, ehe irgend eine Benennung darauf gegründet worden wäre.

Das Phenyloxyd-Kali krystallisirt in weissen Nadeln, die in Wasser, Alkohol und Aether löslich sind. Das Oxyd verbindet sich mit Barylerde und mit Kalkerde. Die Barytverbindung wird in krystallinischen Krusten erhalten. Kocht man es mit Wasser und Bleioxyd, so bildet sich eine halbflüssige, pflasterähnliche Masse, die durch einen einzigen Tropfen Alkohol weiss wird und erstarrt. Sie ist etwas löslich in siedendem Alkohol. Sie erstarrt auch durch Aetherdämpfe, aber sie schmilzt wieder, wenn sich der Aether davon verflüchtigt. Unter Wasser erhält sie sich

*) C = 75,00.

flüssig. Das Phenyloxyd reducirt die Oxyde von Quecksilber, so wie auch deren Salze.

Phenylschwefelsäure.

Wird das Phenyloxyd in concentrirter Schwefelsäure aufgelöst und die Lösung erst nach einigen Stunden mit Wasser verdünnt, so scheidet sich daraus nichts ab, und beim Sättigen der Flüssigkeit mit kohlensaurem Baryt erhält man ein lösliches Barytsalz, welches in Warzen von mikroscopischen Nadeln krystallisirt, und durch genaue Ausfällung der Baryterde aus demselben durch Schwefelsäure die Phenylschwefelsäure gibt, welche beim Verdunsten im luftleeren Raume in Gestalt eines Syrups zurückbleibt. Die Analyse dieses Salzes ist etwas zu compendiös gemacht. Es verliert bei $+100^{0}$ im luftleeren Raume 9,1 Procent Wasser, und es gibt 42,43 Proc. schwefelsaurer Baryterde; diese Resultate berechnet er auf folgende Weise:

	Gefunden.	Berechnet.
$C^{12}H^{10}O\dddot{S}\dot{H}$	48,47	48,56
$\dot{B}a\dddot{S}$	42,43	41,81
$3\dot{H}$	9,10	9,63.

Er scheint nicht bedacht zu haben, dass wir gar keine Beispiele haben, wo der Paarling einer Säure 1 Atom Wasser enthält. In der Voraussetzung, dass es also auch nicht in dieser Säure enthalten sei, wird die Formel $= C^{12}H^{12}O^{2}\dddot{S} + \dot{H}\dddot{S}$; aber in diesem Fall ist die Formel für das Phenyloxydhydrat, $C^{12}H^{10}O + \dot{H}$ falsch, indem sie dann sein muss $= C^{12}H^{12}O^{2}$. (Benzinoxyd?). Bevor die Zusammensetzung dieser Säure nicht genauer untersucht worden ist, kann sie nicht als richtig gekannt angesehen werden.

Das *Ammoniaksalz* krystallisirt in kleinen Flittern, und gab nach der Zersetzung durch Salpetersäure 40,20 Proc. Schwefelsäure; nach der angeführten Berechnung müsste es 39,74 Proc. enthalten.

Acide chlorophénisique.

Wird das Phenyloxyd mit Chlor behandelt, so entwickelt sich Salzsäure, während eine chlorhaltige Säure entsteht, die mit Erdmann's Chlorindoptensäure identisch ist (Jahresb. 1842, S. 377). Zur Darstellung dieser Säure braucht man nicht erst das Phenyloxyd darzustellen, sondern man kann sie weniger beschwerlich direct durch Chlor aus dem Theeröl bereiten, welches zwischen + 170 und + 190° siedet. Man leitet in eine grosse Portion davon einen beständig fortgehenden Strom von Chlorgas, und destillirt die Masse, ehe sich etwas daraus in fester Form abzusetzen beginnt, um sie von einer Menge gleichzeitig gebildeter Producte zu befreien. Bei dieser Destillation sammelt man das zuerst und das zuletzt Uebergehende besonders auf, und wendet nur die mittlere Portion an. Laurent warnt davor, die Destillation in Wohnungen oder in der Nähe derselben anzustellen, weil sich dabei ein sehr stinkender und anhaltender Geruch entwickelt.

Die überdestillirte mittlere Portion wird dann mit Chlor gesättigt, bis sie zu einem krystallisirten Brei erstarrt, den man auf Papier legt, um ihn von überschüssigem Oel zu befreien. Dann wird er im Kochen mit Ammoniak und Wasser aufgelöst und die Lösung filtrirt, wobei Oel und ein fester Körper, welchen er *Chloralbin* nennt, ungelöst bleiben. Die siedendheiss filtrirte Lösung

setzt chlorindoptensaures Ammoniak in Krystallen ab, aus dessen Lösung die Chlorindoptensäure durch Salzsäure in voluminösen Flocken niederfällt, welche gewaschen und dann sublimirt werden.

Sie bildet lange, feine, seideglänzende, farblose Nadeln, welche einen durchdringenden, anhaltenden, characteristischen Geruch besitzen. Sie schmilzt bei + 44° und erstarrt dann wieder krystallinisch. Verwahrt man die geschmolzene Säure in einer verschlossenen Flasche, so bedeckt sich die Oberfläche der geschmolzenen Stücke mit Nadeln von sublimirter Säure. Bei + 250° kommt sie ins Sieden und geht dann unverändert über. Sie ist fast unlöslich in Wasser, aber nach allen Verhältnissen in Alkohol und in Aether löslich. Sie löst sich in warmer rauchender Schwefelsäure und krystallisirt daraus beim Erkalten. Salpetersäure verwandelt sie in einen gelben schuppig angeschossenen Körper. Sie wurde vollkommen so, wie Erdmann angegeben hat, zusammengesetzt gefunden, nämlich aus $C^{12}H^{4}Cl^{6} + \dot{H}$, worin das $\dot{H}$ sich gegen $\dot{R}$ auswechseln lässt, und sie bietet also eine Bestätigung des, bis auf Erdmann's Entdeckung unbekannten Verhältnisses dar, dass sich Chlorüre als Säuren mit Wasser und mit Salzbasen verbinden können.

Das *Ammoniaksalz* schiesst in Nadeln an und reagirt schwach alkalisch. Das *Baryterdesalz* fällt gelatinös nieder, löst sich in siedendem Wasser und krystallisirt daraus beim Erkalten in langen Nadeln. Das *Kalkerdesalz* fällt eben so nieder und ist schwer löslich. Das *Kupferoxydsalz* fällt rothbraun nieder, und schiesst aus einer sieden-

den Lösung in Alkohol in braunen glänzenden Nadeln an. Das *Nickelsalz* ist schmutzig grau und in Alkohol löslich. Das *Quecksilberoxydsalz* ist ein gelblicher Niederschlag. Das *Silbersalz* ist ein citronengelber Niederschlag.

Laurent erwähnt noch einer anderen Säure, welche erhalten werden soll, wenn noch nicht so viel Chlor eingeleitet worden ist, als zur Bildung der beschriebenen Säure erforderlich ist, und welche bestehen soll aus $C^{12}H^{8}Cl^{4}O^{2}$. Die Analyse weicht sehr von der Rechnung ab, und wahrscheinlich ist sie ein Gemenge gewesen. Laurent nennt sie nach seiner, mit verwirrenden Aehnlichkeiten gar zur sehr behafteten Nomenklatur *Acide chlorophénésique*.

Behandelt man das Phenyloxyd mit Brom, so bildet sich unter Entwickelung von Wärme Bromwasserstoffsäure, und wenn beim Erwärmen neues Brom keine Entwickelung von Bromwasserstoffsäure mehr hervorbringt, so hat man eine braune Masse, die man mit Wasser und Ammoniak kocht, siedend filtrirt und dann mit Salzsäure sättigt, wodurch Bromphénicinsäure ausgefällt wird, die man wäscht und destillirt.

Sie krystallisirt in feinen Nadeln, die wie die vorhergehende riechen. Sie schmilzt leicht und destillirt flüssig über, aber sie sublimirt sich in einem offenen Gefäss. Sie ist unlöslich in Wasser, und etwas weniger löslich in Alkohol und in Aether, wie die vorhergehende, und krystallisirt daraus. Sie wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	22,55	12	22,40
Wasserstoff	0,94	6	0,91
Brom	71,40	6	71,76
Sauerstoff	5,11	2	4,93,

$= C^{12}H^4Br^6O + \dot{\dot{H}}$. Sie hat also die von Erdmann beschriebene Zusammensetzung des Bromindoptens. Sie kann $= (\text{€}Br^5 + C^{10}H^4O) + \dot{H}$ sein.

Das *Ammoniaksalz* krystallisirt in Nadeln. Die *Salze* von *Baryt* und von *Kalk* sind schwerlöslich und krystallisiren in Nadeln. Das *Kupferoxydsalz* ist unlöslich in Wasser, rothbraun und löslich in Alkohol. Das *Silberoxydsalz* fällt orangegelb nieder.

Steinkohlenöl mit Salpetersäure. Phénicinsalpetersäure.

Laurent destillirte Steinkohlenöl und sammelte, nachdem es auf + 160° gekommen war, alles in einer besonderen Vorlage auf, was überging, bis der Siedepunkt auf + 190° gestiegen war, und behandelte dieses Oel mit Salpetersäure. Er vermischte 10 Theile von diesem Oel in einer grossen Porcellanschale mit 12 Th. Salpetersäure von gewöhnlicher Stärke in kleinen Portionen, so, dass nicht eher eine neue Portion hinzukam, als bis das Aufbrausen durch die vorhergehende Portion beendigt war. Das Gemenge blähte sich stark auf, und dabei entwickelten sich Kohlensäuregas und ein wenig nitröses Gas. Man muss dabei immer ein leeres Gefäss zur Hand haben, im Fall die Masse übersteigt. Durch die Einwirkung entsteht so viel Wärme, dass man selten die Masse am Ende zu erwärmen nöthig hat. Wenn die Säure keine Veränderung mehr

bewirkt, so giesst man ein wenig Wasser auf die dicke Masse, um daraus die Salpetersäure wegzuwaschen. Darauf wird sie mit Wasser und Ammoniak gekocht, und die Lösung siedend heiss, so bald wie möglich von der ungelösten, weichen, harzähnlichen Masse abfiltrirt. Die durchgegangene Flüssigkeit ist braun und färbt die Haut gelb. Nach 24 Stunden hat sie ein braunes, kaum krystallinisches Ammoniaksalz abgesetzt, welches in siedendem Wasser aufgelöst und beim Erkalten daraus absetzen gelassen wird. Es wird dann 4 bis 5 Mal aufgelöst und umkrystallisirt, worauf es einigermassen rein ist. 100 Theile Oel liefern 40 Th. Salz. Die Mutterlaugen von diesen Krystallisationen werden zusammen gegossen und eingekocht, worauf man noch mehr Salz von derselben Art daraus erhält.

Die Säure dieses Salzes wird auf die Weise erhalten, dass man eine Portion von dem Salz in viel siedendem Wasser auflöst, die Lösung siedend mit Salpetersäure vermischt und die Flüssigkeit sogleich durch graues Löschpapier filtrirt, weil gewöhnliches Löschpapier sie nicht schnell genug durchgehen lässt, und die Säure bei wenigen Graden unter dem Siedepunkt niederfällt. Auf dem Filtrum bleibt immer ein wenig von dem Harze, welches dem Salze anhängt. — In der erkalteten Flüssigkeit wird durch Kochen eine neue, gleiche Portion Salz aufgelöst und mit der Lösung auf dieselbe Weise verfahren, und dies wird fortgesetzt, so lange man noch Salz zu zersetzen übrig hat. Durch Anwendung derselben Mutterlauge vermeidet man einen Verlust an Säure, welcher immer in den neuen Mutterlau-

gen zurückbleibt. Die abgesetzte Säure ist noch durch Oel verunreinigt. Man löst sie daher in siedendem Alkohol auf und lässt sie daraus anschiessen, wobei das Oel in dem Alkohol aufgelöst zurückbleibt.

Man kann auch das Salz auf ein Mal in einer kleineren Menge siedenden Wassers auflösen, die Lösung mit Salpetersäure vermischen, und den dadurch entstehenden Niederschlag durch einige Umkrystallisirungen mit Alkohol reinigen.

Die Säure schiesst in geraden, rectangulären Prismen an, welche einen schwachen Stich ins Gelbe haben. Sie ist geruchlos, schmeckt anfangs unbedeutend und hintennach bitter. Sie schmilzt bei $+104^{0}$ und erstarrt dann krystallinisch. Sie kann in gelinder Hitze sublimirt werden, aber in zu hoher Temperatur detonirt sie, wiewohl nicht heftig. Sie ist fast unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in siedendem, aber besser löslich in Alkohol und in Aether. Siedender Alkohol löst $\frac{1}{4}$ von seinem Gewicht auf. Salzsäure löst im Kochen ein wenig davon auf, welches beim Erkalten wieder auskrystallisirt. Schwefelsäure löst sie leicht auf und Wasser fällt sie daraus wieder aus. Rauchende Schwefelsäure zersetzt sie beim Erwärmen unter starker Gasentwickelung. Chlor greift sie nicht an. Brom bewirkt eine noch nicht untersuchte Metamorphose. Salpetersäure verwandelt sie in Pikrinsalpetersäure. Mit schwefelsaurem Eisenoxydul und Baryt bildet sie ein rothes Barytsalz, welches einem hämatinsalpetersaurem Salz analog zu sein scheint. Sie wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	39,46	12	39,53
Wasserstoff	2,25	8	2,15
Stickstoff	15,76	4	15,20
Sauerstoff	42,53	10	43,12,

$= C^{12}H^6N^2O^4 + \ddot{\ddot{N}}\dot{H}$, worin das $\dot{H}$ durch $\dot{R}$ ausgewechselt werden kann.

Sie ist eine gepaarte Salpetersäure, worin der Paarling wahrscheinlich $= C^{12}H^6O\ddot{\ddot{N}}$ ist. Laurent nennt sie *Acide nitrophenésique, Phénicinsalpetersäure*.

Sie bildet sehr schöne, gelbe oder pomeranzengelbe, krystallisirende Salze, deren Auflösung die Haut gelb färbt. Nahe bei der Schmelzhitze des Blei's brennen sie mit Feuererscheinung und schwacher Explosion ab. Man erhält sie am besten durch directe Verbindung der Säure mit den Basen oder deren kohlensauren Salzen.

Das *Kalisalz* schiesst in sechsseitigen, gelben Nadeln an, die bei + 100° roth werden, aber beim Erkalten ihre frühere Farbe wieder annehmen. Beim Erhitzen schmilzt es, ehe es detonirt. Es enthält 1 Atom Krystallwasser, welches über 100° weggeht, wobei das Salz zerspringt. Es ist wenig löslich in kaltem Wasser, und löst sich auch nicht viel in kaltem Alkohol.

Das *Natronsalz* ist ziemlich leichtlöslich und krystallisirt in seideglänzenden gelben Nadeln.

Das *Ammoniaksalz* ist schwer löslich in kaltem Wasser und noch weniger löslich in kaltem Alkohol. Beim Erkalten seiner Lösung in siedendem Wasser bildet es feine, seideglänzende Fäden, die sich vom Boden des Gefässes bis zur

Oberfläche der Flüssigkeit verlängern, und welche Laurent von $1\frac{1}{2}$ Fuss Länge erhalten hat.

Das *Barytsalz* schiesst zuweilen in grossen schiefen Prismen mit sechsseitiger Basis und Winkeln von 89° und 135°,30' an. Es hat dann eine rothe Farbe, wie zweifach chromsaures Kali. Zuweilen schiesst es in gelben Nadeln an, die aber dieselbe Zusammensetzung haben. In beiden Fällen enthält es 5 Atome Wasser, von denen im luftleeren Raume über Schwefelsäure 2 weggehen, und alle 5 bei + 100°.

Das *Strontiansalz*, gebildet durch doppelte Zersetzung mit dem Ammoniaksalze, setzt sich in seideglänzenden Nadeln ab.

Das *Kalksalz* bildet, auf dieselbe Weise dargestellt, aus feinen Nadeln zusammengesetzte Körner, und das *Thonerdesalz* feine Nadeln, wenn die Flüssigkeit concentrirt ist.

Das *Kobaltsalz* ist gelbbraun, gleichwie auch die Auflösung desselben, aus der es in geraden, rectangulären Prismen anschiesst.

Das *Bleioxydsalz*. Wird eine siedende Lösung der Säure in Alkohol mit einer verdünnten, ebenfalls siedenden Lösung von Bleizucker in Alkohol vermischt, so setzen sich beim Erkalten kleine Kugeln von mikroscopischen Nadeln ab, die aus 2 Atomen Säure und 3 Atomen Bleioxyd bestehen. Setzt man eine Lösung des Ammoniaksalzes in siedendem Wasser zu einer verdünnten siedenden Lösung von essigsaurem Bleioxyd, so fällt ein Salz nieder, welches die Säure verbunden enthält mit 2 Atomen Bleioxyd und mit 4 Atomen Wasser. Es detonirt beim Erhitzen äusserst gewaltsam.

und Wasserstoffgas oder, aus einem Theil des eigentlichen Leuchtgases, Kohlenwasserstoff im Minimum hervorbringt. Dies findet dagegen nicht statt, wenn man sie vorher getrocknet hat. Das ölbildende Gas, welches aus einem gleichen Gewicht feuchter und trockner Steinkohlen erhalten wird, steht in dem Verhältniss von 160 : 240, was auch in Mülhausen von L. Schwartz durch Versuche im Grossen bestätigt worden ist.

Mallet *) hat eine bessere Reinigungsmethode desselben von Schwefelwasserstoffgas angegeben, als durch Kalkmilch, welche bisher dazu angewandt worden ist. Er fand, dass das Hepatische in dem Gase Schwefelammonium ist, welches von der Kalkmilch unvollkommen aufgenommen wird, und er leitet daher das Gas zuerst durch ein Waschgefäss, welches schwefelsaures Eisen oder Mangan enthält, und darauf durch Kalkmilch. Hierbei bildet sich in dem ersten Waschapparate ein schwefelsaures Ammoniaksalz, welches nicht allein die Kosten des angewandten Metallsalzes deckt, sondern auch noch ausserdem einen Gewinn gibt, und der grösste Theil des Schwefels bleibt als Schwefeleisen oder Schwefelmangan zurück, worauf sehr wenig Schwefelwasserstoff von der Kalkmilch absorbirt zu werden braucht. Das Gas wird hierdurch vollkommen gereinigt, so dass bei seiner Verbrennung keine Spur von schwefliger Säure entsteht.

Kakodylsäure. Bunsen **) hat eine ganz einfache Methode entdeckt, um Kakodyloxyd ohne Gefahr und Zeit-

---

*) L'Institut. Nr. 399. p. 280.

**) Privatim mitgetheilt.

verlust in Kakodylsäure zu verwandeln. Man digerirt das Oxyd (d. h. Alkarsin) unter einer Schicht von Wasser mit einer hinreichenden Quantität Quecksilberoxyd, auf dessen Kosten sich das Kakodyloxyd oxydirt zu Kakodylsäure, so dass man eine Lösung von kakodylsaurem Quecksilberoxyd erhält, zu der man tropfenweise Kakodyloxyd setzt und damit umschüttelt. Dadurch wird das Quecksilber reducirt, und wenn der Geruch des letzten Tropfens beim Umschütteln nicht mehr vollkommen verschwindet, so schiesst aus der Flüssigkeit bis auf dem letzten Tropfen Kakodylsäure an. In Rücksicht auf die Zusammensetzung dieser Säure hat er neue analytische Versuche angestellt. Sie gehört zu den Körpern, welche am schwierigsten völlig zu verbrennen sind, aber dies glückte doch mit chromsaurem Bleioxyd. Sie besteht aus $C^4H^{14}As^2O^4 = C^4H^{12}As^2O^3 + \dot{H}$, oder $\ddot{K}k + \dot{H}$.

Die brennbaren Bestandtheile dieser Säure lassen sich weder durch Kochen mit Schwefelsäure und Chromsäure, noch durch die stärkste Salpetersäure von 1,52 oxydiren. Die letztere kann darüber abdestillirt werden, ohne dass sich eine Spur von Zersetzung zeigt, und wenn keine Salpetersäure mehr übergeht, so bleibt eine syrupdicke Flüssigkeit zurück, die eine chemische Verbindung der Kakodylsäure mit Salpetersäure ist, aus welcher keine Salpetersäure eher weggeht, als bis die Doppelsäure in erhöhter Temperatur mit einer schwachen Explosion zerstört wird. Die Kakodylsäure löst Zink auf die Weise auf, dass sich 1 Atom Säure zu Kakodyloxyd reducirt, und

2 Atome Säure mit den zwei Atomen des neugebildeten Zinkoxyds zusammentreten. Aus 1 Atom phosphoriger Säure und 1 Atom Kakodylsäure entsteht 1 Atom phosphorsaures Kakodyloxyd. Mit Zinnchlorür entsteht Kakodylchlorür und Zinnoxyd gebildet. B u n s e n hat, sonderbar genug, gefunden, dass diese Säure nicht giftig ist, ungeachtet sie 54 Procent Arsenik enthält. Eine Lösung von 8 Gran Kakodylsäure, injicirt in die Vena jugularis eines Kaninchens, war ohne alle Wirkung auf den Gesundheitszustand des Thiers.

Alle *kakodylsaure Salze* sind in Wasser löslich und mehrere von ihnen können aus Lösungen in Alkohol krystallisirt erhalten werden. Das *Kalisalz* schiesst in wawellitähnlichen Warzen, und das *Quecksilberoxydsalz* in feinen, atlasglänzenden Nadeln an. Das *Silbersalz*, erhalten durch Auflösung von Silberoxyd in der Säure, ist neutrales $\dot{A}g\ddot{K}k$, und krystallisirt in seideglänzenden, langen Nadeln. Löst man dagegen kohlensaures Silberoxyd in der Säure auf, so entsteht ein anderes, ebenfalls krystallisirendes Salz, welches eine weniger gewöhnliche Zusammensetzung hat, nämlich $\dot{A}g\ddot{K}k^3$; und wie lange man auch die Lösung dieses Salzes mit kohlensaurem Silberoxyd digerirt, so nimmt es doch nicht mehr Basis auf. Vermischt man die Lösungen des salpetersauren Silberoxyds und der Kakodylsäure in Alkohol, so scheiden sich im ersten Augenblicke Nadeln von $\dot{A}g\ddot{K}k$ ab, die sich aber bald darauf in perlmutterglänzende Schuppen verwandeln, welche ein Silberdoppelsalz von den beiden Säuren sind, zusammengesetzt aus $\dot{A}g\dddot{\ddot{N}} + \dot{A}g\ddot{K}k$. Die

Kakodylsäure verbindet sich mit *Kupferchlorür*; die Verbindung ist den Verbindungen der Chromsäure mit Chlorüren analog.

Bekanntlich erhielt Boussingault bei der Destillation der Korksäure mit Kalk ein flüchtiges Oel, welches er Suberylwasserstoff nannte, und welches so zusammengesetzt war, dass es sich in der Luft zu wasserhaltiger Korksäure oxydirte, wobei 1 Atom $C^8H^{14}O$ drei Atome Sauerstoff aufnahm und damit $C^8H^{12}O^3 + \dot{H}$ bildete. Dieses Oel hat Tilley *) aufs Neue hervorgebracht und nach Boussingault's Formel zusammengesetzt gefunden. Aber es wird bei dieser Destillation nicht allein erhalten, sondern man bekommt ein Gemenge von zwei Oelen. Wird dieses destillirt, bis der Siedepunkt auf + 178° gestiegen ist, so bleibt das von Boussingault entdeckte Oel in der Retorte zurück. Korksäure, destillirt mit Kalk.

Aber Tilley fand auch, dass es bei der Oxydation durch Salpetersäure, ausser Korksäure, eine ziemliche Menge einer Säure hervorbringt, die in Nadeln krystallisirt. Wird es von Aussen abgekühlt, während man Chlorgas bis zur Sättigung hinein leitet, so erhält man, nachdem das Chlor durch einen Strom von trockner Luft weggeführt worden ist, einen dicken, öläbnlichen Körper, der sich beim Erwärmen schwärzt und zerstört wird, und welcher, wenn man ihn in Alkohol auflöst, die Lösung mit Kalihydrat versetzt und dann mit Wasser vermischt, einen ätherartigen Körper abscheidet, der dem benzoësauren Aethyloxyd ähnlich ist.

*) Ann. der Ch. u. Pharm. XXXIX, 166.

Trockne Destillation der sogenannten Xanthate.

Die Einzelheiten der Versuche über die Destillationsproducte der Aethyloxyd-Sulfocarbonate, worüber ich im vorigen Jahresberichte, S. 503, die allgemeinen Resultate mittheilte, sind nun von Couërbe *) beschrieben worden. Ich will daraus einige Nachträge mittheilen, welche die Zusammensetzung und die Eigenschaften der beiden eigentlich neuen Körper betreffen, die er dabei entdeckt hat, nämlich des *Xanthils* und des *Xanthurins*, wobei ich bemerke, dass das, was in der vorhergegangenen Notiz Xanthil genannt wurde, jetzt in der Abhandlung *Xantharin* genannt wird, während der zuerst Xantharin genannte Körper jetzt *Xanthil* heisst.

Das *Xanthil* wird aus dem bei der trocknen Destillation des Kali-Xanthats übergegangenen, von Zeise unter dem Namen Xanthogenöl beschriebenen Oel erhalten, welches Coërbe aus Schwefelkohlenstoff, Aethylsulfhydrat (Mercaptan Z.) und aus Xanthil bestehend fand. Wird es in einem Destillationsgefässe bis zu + 100° erhitzt, so gehen die beiden ersten Körper über, mit Zurücklassung von Xanthil und ein wenig Xantharin (wir behalten diesen Namen bei), von dem es befreit werden muss, indem man es in Alkohol auflöst, die Lösung mit Kalihydrat versetzt, wodurch das Xantharin zersetzt wird, und dann mit Wasser vermischt, wodurch sich das Xanthil abscheidet und auf der Oberfläche ansammelt, worauf man es mit Chlorcalcium trocknet.

Es ist ein farbloses Liquidum, welches durchdringend und widrig riecht. Sein specif. Ge-

*) Journ. f. pract. Chem. XXIII, 96.

wicht ist 0,894 (bei welcher Temperatur ist nicht angegeben worden). Sein specif. Gewicht in Gasform ist = 3,564. Sein Siedepunkt = + 180°. Es ist unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkohol und in Aether. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	45,401	4	45,650
Wasserstoff	9,623	10	9,595
Sauerstoff	45,399	3	44,755

$= C^4H^{10} + 3O$. Es scheint also ein höherer Oxydationsgrad des Aethyls zu sein, vielleicht in derselben isomerischen Modification, wie in dem gewöhnlichen Aether. Berechnet man sein specif. Gewicht in Gasform nach der Formel, mit der Annahme, dass sich alle Volumen zu 2, und nicht zu 4 condensirt haben, so erhält man 3,6835. Das Verhalten ist mit dem Aethergase ganz dasselbe.

Das *Xantharin* wird durch trockne Destillation des Bleisalzes erhalten, welches vorher völlig getrocknet sein muss. Es gibt höchstens 54 Procent überdestillirtes Liquidum.

Das übergegangene Liquidum, dessen Siedepunkt sehr niedrig ist, wird destillirt. Das, was bis zu + 60° und bei dieser Temperatur übergeht, besteht aus Aethylsulfhydrat und Schwefelkohlenstoff; von + 60° bis + 140° gehen diese über, gemengt mit Alkohol und mit ein wenig von dem folgenden. Ist der Siedepunkt auf + 145° gestiegen, so sammelt man auf, was bei dieser Temperatur übergeht, und rectificirt es über eine Lösung von Kalihydrat in Wasser, um es von einer kleinen Portion darin aufgelösten Schwefels zu befreien. Dies ist dann Xantharin.

Es bildet ein farbloses Liquidum, welches einen eigenthümlichen, nicht unangenehmen Geruch und einen milden Geschmack besitzt. Sein specif. Gewicht ist in flüssiger Form = 1,012 und in Gasform = 4,541. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	46,562	8	46,59
Wasserstoff	7,726	16	7,66
Schwefel	15,307	1	15,34
Sauerstoff	30,405	4	30,47,

$= C^4H^{10}SO + C^4H^6O^3$, oder Schwefeläthylschwefelsäure (Jahresb. 1842, S. 429), worin das Atom Schwefelsäure gegen 1 Atom Essigsäure ausgewechselt worden ist, welches jedoch hier seine Eigenschaft verloren hat, Basen zu sättigen. Das specif. Gewicht in Gasform bestätigt diese Formel nicht, weil das zusammengelegte Gewicht der Atome, durch 3 dividirt, nur 4,26 gibt, und die Condensation auf 3 ein nicht gewöhnliches Verhältniss ist, was jedoch nicht als unmöglich betrachtet werden kann.

Wird das Xantharin mit einer Lösung von Kali in Alkohol behandelt, so erstarrt es zu einem krystallinischen, weissen Salze, wobei aber die Hälfte des Xantharins in der Lösung zurückbleibt. Das Salz kann mit Aether rein gewaschen werden. Die ausführliche Analyse dieses Salzes stimmte sehr nahe mit der Idee überein, dass sich 1 Atom Xantharin mit 1 Atom Kali verbunden habe, zu einem schwefeläthylessigsauren Kali. Aber Couërbe berechnet die Zusammensetzung zu $\dddot{K} + 3\dot{K}C^4H^6O^3$, d. h. zu 3 Atomen essigsau-

ren Kali verbunden mit 1 Atom Trisulfuretum vom Kalium. Diese Formel setzt in dem Xantharin 3, anstatt 4, Atome Sauerstoff voraus. Couërbe's analytische Resultate fallen zwischen beide Ansichten, und geben 2,1 Proc. Sauerstoff mehr, als die Berechnung nach der letzteren Ansicht aufnimmt, der sich jedoch das Resultat mehr nähert, als der ersteren. Inzwischen ist eine Verbindung von Schwefelkalium mit essigsaurem Kali gerade keine gewöhnliche Art von Verbindungen. Es werden keine Versuche mit der Lösung des Salzes in Wasser angeführt, wodurch es wohl leicht gewesen wäre zu finden, ob es z. B. ein gefälltes Schwefelmetall und eine Lösung von einem essigsaurem Metallsalz gibt, oder ob sich der ganze elektronegative Theil in dem Salze mit der metallischen Base verbindet, wozu vorzugsweise ein Zinksalz passen würde.

Im Uebrigen hat Couërbe Rechenschaft zu geben gesucht von den Quantitäten aller Destillationsproducte der Xanthate von Kali und von Bleioxyd, was ich jedoch übergehe, da das Meiste durch theoretische Berechnungen aus approximativen Versuchen bestimmt worden ist.

Analytische Untersuchungen von Pflanzentheilen.

Ueber die Reactionen verschiedener Sorten von Chinarinden sind Versuche angestellt worden von Winckler *) und von Elsner **). Die Cortex Monesiae ist analysirt worden von Henry und Payen ***), die Rinde von Prunus spinosa von Le Roy †), die Radix Lapathi acuti von Rie-

*) Pharmac. Centralb. 1841, S. 240.

**) Ibid. S. 580.

***) Journ. de Pharmac. XXVII, 20.

†) Journ. de Ch. Med. VII, 3.

gel *), und die Blätter von Paris quadrifolia von Walz **), welcher darin, ausser dem oben angeführten krystallisirten, smilacinähnlichen Körper, ziemlich viel Asparagin, besonders in jungen Wurzeln davon, gefunden hat. Der Byssus Mytili ist von Scharling ***) analysirt worden, welcher fand, dass er hauptsächlich aus einem stickstoffhaltigen Körper, welcher der Epidermis der Thierhaut oder den Klauen analog ist, so wie aus ein wenig Fett und Blattgrün besteht. Derselbe †) hat auch die Reisskleie untersucht und gefunden, dass sie die gewöhnlichen Bestandtheile des Getraides enthält; aber die Reissschalen zeichnen sich durch einen höchst reichlichen Gehalt an Kieselerde aus. Sie werden in den Reissmühlen als Brennmaterial gebraucht und lassen 15,62 Procent Asche zurück, und diese besteht aus 93,46 Proc. Kieselerde, 1,70 Proc. Eisen- und Manganoxyd, 2,11 Proc. phosphorsaurer Kalkerde, und 1,97 Proc. in Wasser löslicher Salze. Scharling glaubt, dass die chinesischen Reisssteine ihren Namen davon haben, dass man zu ihrer Bereitung die Asche von Reissschalen anwendet. Durch Zusammenschmelzen von 15 Theilen dieser Asche, 35 Th. Silberglätte, 6 Th. Porcellanthon und 4 Th. Borax hat er eine Masse erhalten, die den chinesischen Reisssteinen sehr ähnlich war.

---

*) Pharm. Centralbl. 1841, S. 697.

**) Ibid. S. 690.

***) Forh. ved de Skand. Naturf. audet Möde, p. 229.

†) Ibid. p. 232.

Thierchemie.

Für die Thierchemie kommt jetzt die Zeit heran, wo die Erfahrung, die man aus den Metamorphosen gesammelt hat, welche in organischen Producten bei den Operationen in unseren Laboratorien stattfinden, zu chemischen Speculationen führen wird über die Processe, welche in noch lebenden Körpern vorgehen, eine Zeit wo Chemiker, ohne das Bedürfniss von tiefen, speciellen und Einzelheiten umfassenden Kenntnissen in den anatomischen Theilen der Physiologie zu ahnen, uns in raschen Zügen die chemischen Phänomene bezeichnen werden, welche in den lebenden Processen vorgehen. Diese leichte Art von physiologischer Chemie wird am Schreibtisch geschaffen und ist um so gefährlicher, mit um so mehr Geist sie ausgeführt wird, weil die grosse Menge der Leser nicht im Stande sein wird, das was richtig sein kann, von dem nur Möglichen und Wahrscheinlichen zu unterscheiden, und die dadurch irre geführt werden wird, dass sie Wahrscheinlichkeiten für Wirklichkeiten halten, die, wenn sie einmal das Bürgerrecht in der physiologischen Chemie erreicht haben, sicher grosse Anstrengungen erfordern, um ausgerottet zu werden. In dem Maasse, wie es auf diese Weise denen ein Leichtes ist, physiologische Chemie zu machen, welche viele chemische Erfahrungen und

= 1 : 8, aber meistens durch Versuche, die mit Kalikalk angestellt wurden, welche eine damit übereinstimmende Quantität von Ammoniak gaben. In dem Sauerstoff der drei ersteren sind die kleinen Quantitäten von Schwefel und Phosphor begriffen, deren Menge nicht besonders bestimmt worden ist. Die Asche ist bei allen abgerechnet worden.

Grundstoffe	Fibrin.				Albumin.					Casein.					Protein.		
Kohlenstoff	54,454	54,976	54,686	54,844	55,461	55,097	54,981	54,663	54,302	54,825	54,721	54,665	54,580	54,507	55,300	55,160	54,848
Wasserstoff	7,069	6,867	6,836	7,219	7,021	6,880	7,077	7,022	7,176	7,153	7,239	7,465	7,352	6,913	6,940	7,056	6,969
Stickstoff	15,762	15,913	15,720	15,065	15,673	15,681	15,465	15,839	15,717	15,628	15,724	15,724	15,696	15,670	16,216	15,966	15,847
Sauerstoff	22,715	22,244	22,759	21,872	21,665	22,342	22,637	22,476	22,805	22,394	22,316	22,146	22,372	22,910	21,544	21,819	22,346

Ich habe diese Versuche so aufgestellt, dass man die erhaltenen relativen Quantitäten bei einem jeden Bestandtheil mit einem Blick übersehen kann, wodurch es sich deutlich herausstellt, dass sie alle einerlei Zusammensetzung haben, und dass sie, wie bereits Mulder dargelegt hat, aus Protein bestehen, verbunden mit kleinen, aber ungleichen Quantitäten von Schwefel und Phosphor oder phosphorsaurer Kalkerde, welche sowohl die Ungleichheit in den Eigenschaften derselben, als auch die geringen Abweichungen in den Zahlen der analytischen Resultate bestimmen.

Für die Zusammensetzung des Proteins stellt Scherer eine andere Formel auf, wie Mulder; ich will hier die Berechnung von beiden mittheilen:

	Mulder		Scherer.	
	Atome.	Berechnet.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	40	55,29	48	55,742
Wasserstoff	62	7,00	72	6,827
Stickstoff	10	16,01	12	16,143
Sauerstoff	12	21,70	14	21,288.

Atomgewicht = 5529,528. Atomgewicht = 6518,1.

Es ist klar, dass die richtige Kenntniss der Atomen-Anzahl und des Atomgewichts des Proteins von der grössten Wichtigkeit ist. Von diesen beiden Berechnungen passt die eine ungefähr eben so gut wie die andere zu den analytischen Resultaten, welche niemals so scharf und so ganz ohne Abweichungen werden können, als zur Entscheidung, welche davon die richtige ist, erfordert wird, und grosse Irrthümer können begangen werden, wenn man von einer unrichtigen Formel speculative Ansichten entwickelt. Daraus

folgt also die grosse Nothwendigkeit, über diesen Gegenstand Gewissheit zu erlangen, indem es möglich wäre, dass keine dieser Atomzahlen die richtige ist.

Vergleicht man die von Scherer berechneten Atomzahlen mit den Analysen, so zeigt es sich sogleich, dass in keiner von den angeführten Analysen der Gehalt von Kohlenstoff so hoch ist, wie 55,742 Proc. Dagegen schwankt er um 55,29. Nach Scherer's Formel ist der Stickstoffgehalt = 16,143, welche Zahl bei nur einer einzigen von den oben angeführten Analysen erreicht worden ist, die um Mulder's Zahl = 16,01 schwanken. Fügt man hierzu Mulder's Analyse der Proteinschwefelsäure, worin das Gewicht der Schwefelsäure so leicht mit grösserer Sicherheit zu bestimmen ist, und die Thatsache, dass sich nach Mulders Versuchen das Gewicht von 1 Atom Schwefelsäure mit 5529,5 Protein verbindet, so sieht es aus, als wären die von Mulder vorgeschlagenen Atomzahlen die wahrscheinlicheren. Ich bemerke dies nur in Rücksicht auf die Anwendung, welche Scherer von seiner Formel bei den Analysen anderer Thierstoffe gemacht hat, die weiter unten vorkommen werden.

In Bezug auf Denis's Angabe, dass sich Fibrin aus Blut nach der Auflösung in einer concentrirten Lösung von Salpeter wie Albumin verhalten soll, hat Scherer verschiedene Versuche angestellt.

Er fand, dass sich das Fibrin aus dem Blut von geschlachteten Ochsen entweder nicht, oder nur unbedeutend in einer Salpeterlösung auflöst, wenn es nicht vorher getrocknet und pulverisirt

worden war, von dem dennoch das meiste ungelöst blieb. Denis, dem er dieses Resultat mittheilte, antwortete darauf, dass es ihm auch nicht geglückt sei, weder mit dem Fibrin aus arteriellem Blute, noch mit der Crusta inflammatoria, aber dass es immer gelungen sei mit dem Fibrin aus venösem Menschenblute. Scherer bestätigte durch eigne Versuche die Richtigkeit dieser Angabe, und stimmt mit Denis's Schluss überein, dass Fibrin durch diese Wiederauflösung in Albumin verwandelt werde. Was die von mir dagegen gemachten Einwürfe anbetrifft, dass zwischen Albumin und dem aufgelösten Fibrin dennoch ein Unterschied übrig bleibe, welcher darin besteht, dass das Fibrin nicht unter + 74° coagulirt, während dies mit Albumin zwischen + 60° und + 61° geschieht, und dass die Fibrinlösung durch Verdünnung mit Wasser gefällt wird, so hat Scherer dem letzteren damit zu begegnen gesucht, dass wenn man in dem Serum oder in dem Eiweiss das Alkali genau mit Essigsäure sättige und die Flüssigkeit dann verdünne, sie trübe wird und nach einiger Zeit Flocken von ausgeschiedenem Albumin absetzt. So lange Versuche den Zweck haben zu beweisen, dass Körper ein und dieselben sind, können Beweise dieser Art als annehmbar betrachtet werden, aber für die Art von feinerer Untersuchung, welche die Darlegung von Verschiedenheiten in dem Verhalten zum Zweck haben, sind sie unzureichend. Das Fibrin wird durch hinreichende Verdünnung sogleich in reichlichen Flocken gefällt, während dagegen das auf die angeführte Weise behandelte Albumin nur un-

klar wird und das allmälig in den coagulirten Zustand übergegangene Albumin absetzt, welches, ehe das Alkali mit Säure völlig gesättigt werden konnte, an dem Puncte, wo diese eingegossen wurde, sich mit der Säure verband und davon hernach durch das Alkali beim Umrühren abgeschieden wurde. Zieht man die Sache ein wenig in Ueberlegung, so zeigt es sich bald, dass wenn ein solcher Unterschied zwischen dem Gehalt an Schwefel und Phosphor im Fibrin und Albumin existirt, wie ihn Mulder angegeben hat, diese Veränderung natürlicherweise nicht durch Auflösung in der Salpeterlösung vor sich gehen kann.

Um die Ursache zu erforschen, warum sich arterielles Fibrin in der Salpeterlösung nicht auflöst, brachte Scherer feuchtes venöses Fibrin über Quecksilber in Sauerstoffgas. Es verwandelte ziemlich schnell das Sauerstoffgas in Kohlensäuregas, und nahm ausserdem eine Portion davon auf, ohne diese durch Kohlensäuregas zu ersetzen; aber diese Eigenschaft ging durch einige Minuten langes Kochen in Wasser verloren. Dagegen fand er, dass mehrere Stunden lang gekochtes Ochsenfleisch sie noch behalten hatte. Er glaubt daher, dass der Einfluss, welchen die Luft während des Athmens auf Fibrin, welches durch Schlagen des Ochsenbluts erhalten wird und welches beim Schlachten des Thiers mehrentheils arterielles ist, und auf die Crusta inflammatoria ausübt, die Ursache sei, weshalb die Salpeterlösung nicht lösend darauf wirkt. Man sieht jedoch nicht recht ein, warum nicht derselbe Einfluss bei der Darstellung und beim Waschen des venösen Fibrins stattfindet.

Im Uebrigen fand Scherer, dass sich gekochtes venöses Fibrin nicht in der Salpeterlösung auflöst, und er schliesst daraus, dass es durch das Kochen eine Veränderung erleide, analog der Coagulirung des Albumins, die beim Absetzen desselben aus Blut nicht stattfinde, wobei es nur abgeschieden werde, aber seinen Zustand nicht verändere. Konnte es Scherer unbekannt sein, dass Fibrin beim Kochen metamorphosirt und dass ein Theil davon aufgelöst wird? Eben so fand er, dass gekochtes Fibrin kein Sauerstoffgas aus Wasserstoffsuperoxyd entwickelt.

Eine Lösung von Fibrin in Salpeterlösung wird an der Oberfläche allmälig trübe und setzt immer tiefer herab weisse Flocken ab, die sich nach der Abscheidung nicht wieder in einer neuen Salpeterlösung auflösen; er hält sie daher für Fibrin in demselben Zustande, wie das im arteriellen Blute, wiewohl sie nach dem, was vorhin angegeben wurde, hätten Albumin sein müssen, und er gibt nicht an, ob sie Sauerstoffgas aus Wasserstoffsuperoxyd entwickelten.

Gemeinschaftlich mit Liebig liess er Blut aus einer Ader in eine concentrirte Lösung von Glaubersalz fliessen; das Gemenge erhielt sich mehrere Stunden lang flüssig, aber nach 8 Stunden hatte sich oben darauf eine 2 Zoll dicke Schicht von einer Art fester Crusta abgesondert, die jedoch farblos und durchsichtig war, und welche nach ihrer Wegnahme innerhalb einiger Stunden durch eine neue ersetzt wurde.

Von der Eigenschaft des Fibrins, sich in einer Salpeterlösung aufgelöst zu erhalten, hängt, wie Scherer folgert, die Wirkung des Salpeters

ab, welche derselbe als Heilmittel bei inflammatorischen Krankheiten, in welchen der Fibringehalt des Bluts unnatürlich vergrössert ist, leistet, und er glaubt, dass ein länger fortgesetzter Gebrauch von gesalzenen Speisen desswegen zur Hervorbringung von Scorbut beitrage, weil die darin enthaltenen Salze die Eigenschaft besitzen, die albuminartigen Bestandtheile aufgelöst zu erhalten, und diesen dadurch ihre plastische Beschaffenheit benehmen.

Was das Albumin betrifft, so hat Scherer gefunden, dass es nicht denselben Einfluss, wie Fibrin, auf die Luft ausübt. Serum, in einer niedrigeren Temperatur eingetrocknet, als worin Albumin coagulirt, liefert, wenn man es zu einem groben Pulver zerstösst und dieses oft wiederholt mit kaltem Wasser auszieht, Kochsalz und kohlensaures Alkali. Das, was dabei zurückbleibt, löst sich nicht in Wasser bei + 30° bis + 32°, und seine Asche enthält kein Alkali. Dagegen verwandelt es Sauerstoffgas in Kohlensäuregas.

Das, was sich dagegen mit dem Alkali in dem kaltem Wasser aufgelöst hatte, coagulirte nicht beim Kochen, wie sich voraussehen liess, aber während der Verdunstung setzte es auf der Oberfläche eine Haut ab, gleichwie verdunstendes Casein. Ganz dasselbe geschah, wenn das Serum mit ein wenig mehr Alkali versetzt und dann abgedunstet wurde. Die Häute, sowohl aus Milch als auch aus Serum, wurden gesammelt und durch Verbrennung analysirt.

Sie gaben folgende Resultate:

	Aus Milch.	Aus Serum.
Kohlenstoff	56,237	55,774
Wasserstoff	7,532	7,725
Stickstoff	15,871	15,627
Sauerstoff	20,360	20,874

Aus diesen und einigen anderen Versuchen wird er zu dem Resultat geführt, dass Casein wahrscheinlich nichts anderes sei, als Albumin, verbunden mit einer Basis, durch welche dessen Löslichkeit in Wasser und in siedendem Alkohol bedingt werde. Es ist bemerkenswerth, mit welcher Schnelligkeit hier Schlüsse aus Versuchen gezogen werden, von denen kein einziger den Zweck hatte zu prüfen, ob man sich nicht auch geirrt haben könnte. Die einfache Probe, durch Lab aus dem auf diese Weise behandelten Albumin Käse darzustellen, wäre eben so leicht ausführbar als entscheidend gewesen.

Scherer hat ferner Versuche angestellt, die bestätigen, was man schon vorher, besonders in Folge der Versuche von Magnus, zu wissen glaubte, dass nämlich das Blut viel Kohlensäuregas aufgelöst enthält.

Die Farbe des Hämatins hängt nicht von Eisen ab.

Er hat noch einen anderen Versuch angestellt, der ein unerwartetes Resultat gegeben hat, dass nämlich der rothe Farbstoff des Bluts, das Hämatin, seinen ganzen Eisengehalt verlieren kann, ohne Verlust seiner Eigenschaften und seiner rothen Farbe. Er trocknete den Blutkuchen, rieb ihn zu einem feinen Pulver und vermischte dieses in einem Mörser mit concentrirter Schwefelsäure. Das Gemisch wurde dann mit Wasser angerührt und klären gelassen. Die geklärte Flüssigkeit enthielt eine bedeutende Menge von

schwefelsaurem Eisenoxyd aufgelöst, was leicht durch die gewöhnlichen Reagentien erkannt wurde. Wurde dagegen der Blutkuchen durch Waschen von Schwefelsäure und dem darin aufgelösten Eisen befreit, und im Kochen mit Alkohol behandelt, so färbte sich dieser intensiv blutroth in Folge von aufgelöstem schwefelsauren Hämatin. Nach der Abdestillirung des Alkohols und Verbrennung des Rückstandes blieb eine weisse Asche zurück, die keine Spur von Eisenoxyd enthielt. Dieser Umstand ist, wenn er anders richtig beobachtet ist, sehr merkwürdig. Die Sache ist jedoch durchaus nicht neu. Schon Brande (Ann. de Chim. XCIV, 52) gab an, dass der Farbstoff des Bluts kein Eisen enthielte, was hernach durch Vauquelin's Versuche (Ann. de Ch. et de Phys. I, 9) bestätigt wurde. Dies veranlasste mich, den Cruor nach Brande's Vorschrift mit der vierfachen Gewichtsmenge Schwefelsäure, die mit 8 Th. Wasser verdünnt worden war, 6 Stunden lang in einer Temperatur zu digeriren, die nicht +70° überstieg. Ich fand, dass das, was die Säure nicht aufgelöst hatte, eine Asche von reinerem Eisenoxyd lieferte, als das Aufgelöste, und in der Menge, welche nach der Analyse des Hämatins erhalten werden musste, (Ann. de Ch. et de Phys. V, 42). Es fragt sich nun: Hat die concentrirte Schwefelsäure bei dem getrockneten Cruor mehr ausrichten können, als die so verdünnte bei dem noch feuchten?

Fibrin des Pferdes.

Fellenberg *) hat in einer besonders ge-

---

*) Fragmens de recherches comparées sur la nature constitutive de differentes sortes de fibrine du cheval dans l'état

druckten Abhandlung *) eine grosse Anzahl Verbrennungsanalysen mitgetheilt, angestellt mit dem Fibrin des Pferdes, in allen Modificationen in Rücksicht auf Gesundheit, Alter, aus dem Blute, Fleische, u. s. w. Man muss anerkennen, dass ihm vor der Mühe nicht bange gewesen ist, aber er scheint vergessen zu haben, dass eine einzige vollkommen gut ausgeführte Analyse mehr werth ist, als 100, die nicht gut sind. Um *eine* solche Analyse auszuführen, wird mehr Sorgfalt, Zeitverlust und mehr Controlen der Prüfung nach allen Seiten hin erfordert, als diejenigen vermuthen, welche die Analysen dutzendweise machen, wobei die Anzahl ausweist, wie wenig Mühe darauf verwandt worden ist. Seine Analysen schwanken allerdings um die Zusammensetzung des Proteins, aber oft mit einer Abweichung von mehreren Procenten Kohlenstoff, der wahrscheinlich nicht richtig verbrannt worden ist. Inzwischen bekommt er nach diesen Resultaten verschiedene Formeln für eine jede Art des Fibrins vom Pferde, die sich im Allgemeinen durch eine ungerade Zahl des Stickstoffs auszeichnen, von dem in den meisten Fällen 11 Atome angenommen werden. Es würde zwecklos sein, die physiologischen Schlüsse anzuführen, welche sich auf so beschaffene analytische Versuche gründen.

Untersuchung des Gehirns. Fremy *) hat seine Untersuchung des Gehirn-Fetts mitgetheilt, worüber ich im vorigen Jahresberichte, S. 534, einige Worte anführte.

---

normal et pathologique, par L. R. de Fellenberg. Berne, 1841.

*) Ann. de Ch. et de Phys. II, p. 463.

Das Gehirn besteht nach seiner Angabe aus 7 Theilen Albumin, 5 Th. Fett und 80 Theilen Wasser. Dieses Fett besteht wiederum aus Elain, Elainsäure und Margarinsäure, welche durch siedenden Alkohol ausgezogen werden können, und aus 3 anderen Fettarten, nämlich Cholesterin, Cerebrinsäure und Elainphosphorsäure, die nach der Auflösung der ersteren durch Aether ausgezogen werden können. Von diesen fetten Säuren ist ein Theil mit Natron zu wirklichen Seifen verbunden.

Das in sehr kleine Stücke zerschnittene Gehirn wird mehrere Male nach einander mit Alkohol ausgekocht, und zuletzt das Ausgekochte mehrere Tage lang unter Alkohol liegen gelassen, was den Zweck hat, die letzte Spur von zurückgebliebenem Wasser auszuziehen. — Aus den siedend heiss filtrirten Alkohollösungen scheidet sich eine kleine Portion Fett ab, welches Cerebrinsäure ist, verunreinigt durch Elainphosphorsäure und Cholesterin, und in dem Alkohol bleiben die gewöhnlichen Fette aufgelöst zurück. Aus dem rückständigen coagulirten Albumin wird der Alkohol stark ausgepresst, die ausgepresste Masse schnell in einem Mörser zerrieben, mit der Vorsicht, dass der darin zurückgebliebene Alkohol kein Wasser aus der Luft anziehen kann, und dann mehrere Male wiederholt mit Aether behandelt, zuerst kalt und dann in der Siedhitze.

Die Aetherlösungen lassen bei der Destillation eine klebende Masse zurück, die mit einer grösseren Portion kalten Aethers angerührt wird, wobei sich eine weisse Masse abscheidet, von welcher der Aether abgegossen wird. Diese ist

nun die Cerebrinsäure, verunreinigt durch das Kalk- und Natronsalz derselben Säure, so wie durch Elainphosphorsäure, verbunden mit denselben Basen.

Man löst sie in siedendem, wasserfreien Alkohol, den man mit Schwefelsäure schwach sauer gemacht hat; dabei scheiden sich schwefelsaures Natron, Gyps und ein wenig Albumin aus, die siedend abfiltrirt werden. Beim Erkalten der filtrirten Lösung fällt die Cerebrinsäure nieder, verunreinigt durch Elainphosphorsäure, welche durch kalten Aether, worin die erstere unlöslich ist, ausgezogen wird.

Cerebrinsäure. Die *Cerebrinsäure* wird dann noch mehrere Male nach einander aus siedendem Aether umkrystallisirt.

Sie bildet farblose, kleine, krystallinische Körner, bedarf zum Schmelzen einer hohen Temperatur, und fängt wenige Grade darüber an zersetzt zu werden. Sie kann angezündet werden, und brennt dann mit einem ganz eigenen Geruch und mit Zurücklassung von viel Kohle, die Lackmuspapier röthet. Sie ist unlöslich in siedendem Alkohol, fast unlöslich in kaltem, aber löslicher in siedendem Aether. Mit Wasser zeigt sie ein characteristisches Verhalten, welches darin besteht, dass sie darin zu einer Masse aufquillt, die mit Wasser gekochter Stärke ähnlich ist, aber im Uebrigen scheint sie darin unlöslich zu sein. Als Säure betrachtet, ist sie eine der schwächsten, deren Verwandtschaft zu Basen geringer ist, als die der fetten Säuren, und welche zwischen der von diesen und den Proteinverbindungen liegt.

Ob sie sauer reagirt, ist nicht angeführt worden. Sie wurde zusammengesetzt gefunden aus:

Kohlenstoff	66,7
Wasserstoff	10,6
Stickstoff	2,3
Phosphor	0,9
Sauerstoff	19,5.

100 Theile von dieser Säure sättigen 8,46 Th. Baryt, deren Sauerstoff = 0,884 ist, so dass, wenn diese Bestimmung einigermaassen approximativ richtig ist, die Säure 22 Mal so viel Sauerstoff, als die Base zu enthalten scheint, was ausweist, dass sie einen sauren Körper enthält, der gepaart ist mit einem organischen Oxyde zu mehreren Atomen oder von einem sehr hohen Atomgewicht.

Ihre Salze, auch die der Alkalien, sind in Wasser unlöslich. Kocht man die Säure mit Alkali, so bildet sich zwar ein Salz, aber dies wird nicht aufgelöst. Am besten ist es, die Säure in siedendem Alkohol aufzulösen und die Base zu dieser Auflösung zu setzen, wodurch sich die Verbindung aus dem Alkohol niederschlägt.

Die *Elainphosphorsäure* (Acide oléophosphorique Fr.) ist in der Aetherlösung enthalten, aus welcher sich die Cerebrinsäure abgesetzt hat, und bleibt zurück, wenn man den Aether daraus abdestillirt, in Gestalt einer klebenden Masse, die auch ein wenig von dem Salz dieser Säure mit Natron enthält. Daher behandelt man den Rückstand zuerst mit einer verdünnten Säure, welche die Base aufnimmt, womit sie dann wieder weggewaschen wird. Die Elainphosphorsäure

Elainphosphorsäure.

löst sich in siedendem Alkohol und setzt sich daraus beim Erkalten wieder ab. Sie lässt sich von den letzten Spuren von Cholesterin und Cerebrinsäure schwierig reinigen.

Sie bildet eine klebende gelbliche Masse, die sich entzünden lässt und bei der Verbrennung eine Kohle zurücklässt, welche in Folge eines Gehalts an Phosphorsäure sauer reagirt. Sie quillt in siedendem Wasser ein wenig auf, wird aber nicht davon aufgelöst. Sie ist leichtlöslich in siedendem Alkohol, unlöslich in kaltem, aber löslich in Aether. Mit Alkalien bildet sie in Wasser auflösliche Seifen, aber mit den übrigen Basen unlösliche Verbindungen.

Die Schwierigkeit, sie völlig rein darzustellen, war ein Hinderniss, ihre Zusammensetzung zu bestimmen. Fremy fand, dass sie 1,9 bis 2 Procent Phosphor enthält. Bei allen damit angestellten Versuchen verhielt sie sich wie eine gepaarte Phosphorsäure, deren Paarling Elain ist, aber welches mit grosser Leichtigkeit daraus abgeschieden werden kann. Diese Zersetzung beginnt schon durch Kochen sowohl mit Wasser als auch mit Alkohol. In dem Wasser ist dann ein wenig Phosphorsäure aufgelöst enthalten, und kalter Alkohol zieht aus der gekochten Säure Elain aus. Nach dem Kochen mit Alkohol bleiben beide beim Erkalten aufgelöst, während Elainphosphorsäure niederfällt. Setzt man bei dem Kochen eine Säure zu, so erstreckt sich die Zersetzung in Elain und in Phosphorsäure noch weiter, und kocht man die Elainphosphorsäure mit Alkalihydrat, so verseift sich das Elain vollständig, worauf die Lösung ölsaures und phosphorsaures Alkali und Gly-

cerin enthält. Es glückte jedoch nicht, sie künstlich aus Elain und Phosphorsäure zusammenzusetzen. Das Elain, so wie es aus dieser Säure abgeschieden erhalten wird, wurde von Fremy durch Verbrennung analysirt und eben so zusammengesetzt gefunden, wie gewöhnliches Elain aus Menschenfett.

Die Idee, diese Säure als aus Elain und Phosphorsäure zusammengesetzt zu betrachten, ist schon vor langer Zeit von Chevreul ausgesprochen worden, der es für wahrscheinlich hielt, dass das von Vauquelin aus dem Gehirn ausgezogene, gelbe, phosphorhaltige Oel eine solche Zusammensetzung habe.

Fremy hat dieselben Arten von fetten Säuren auch in den Nerven, in dem Rückenmarke und in der Leber gefunden.

Will man das Cholesterin abscheiden, so kocht man das erste Aether-Extract des Gehirns mit Alkohol, dem ein wenig Kali zugesetzt worden ist, um die fetten Säuren in Salze zu verwandeln. Beim Erkalten fallen dann die von dem Alkohol aufgelösten Salze und Cholesterin nieder, welches daraus mit Aether ausgezogen und dann einige Male umkrystallisirt wird.

Wie Fremy die von Couërbe entdeckten Fettarten des Gehirns betrachtet, ist schon im vorigen Jahresberichte angeführt worden.

Das Albumin des Gehirns, gereinigt durch Auskochen mit Alkohol, bis kein Salz mit alkalischer Basis mehr darin zurück war, und darauf durch Auskochen mit Aether, so lange als dieser Albumin des Gehirns.

noch Fett auszog, wurde von Jones *) analysirt und aus 55,50 Kohlenstoff, 7,10 Wasserstoff, 16,31 Stickstoff und 21,00 Schwefel, Phosphor und Sauerstoff zusammengesetzt gefunden, was mit der gewöhnlichen Zusammensetzung des Albumins übereinstimmt.

Der Verdauungsprocess.

J. Scherer **) hat einige Versuche über die Verdauung angestellt. Er bereitete aus frischem Lab (der inneren Haut des Kalbsmagens) und einer sehr verdünnten Salzsäure einen künstlichen Magensaft, und digerirte darin bei + 37°,5 gekochten Waizenkleber und gekochtes Ochsenfleisch jedes in einem besonderen Gefässe. Nach einigen Stunden fingen diese Substanzen an, an den Rändern durchsichtig zu werden, und nach 14 Stunden waren sie dem grössten Theil nach darin aufgelöst. Beide Lösungen wurden filtrirt und kleine Proben davon aufgekocht, aber es wurde daraus nichts coagulirt. Kohlensaures Kali fällte daraus Flocken, die sich in einer grösseren Menge des Fällungsmittels wieder auflösten. Die Flüssigkeiten wurden auch durch Alkohol getrübt, und beide Lösungen verhielten sich ganz gleich.

Beide Lösungen, aber jede für sich, wurden nun mit frischer Galle von einem Kalbe vermischt und wasserdicht in ein Stück von dem gut ausgewaschenen Zwölffingerdarm (duodenum) desselben Kalbes eingeschlossen, und dann in destillirtem Wasser aufgehangen, welches nach 10 Stunden abgegossen und erneuert wurde. Dieses Wasser wurde beim Aufkochen trübe, indem sich

*) Ann. d. Ch. und Pharm. XL, 68.
**) Ibid. S. 9.

Flocken daraus abschieden, welche alle Eigenschaften von coagulirtem Eiweiss besassen, auch wurde die Flüssigkeit durch Alkohol und durch Quecksilberchlorid gefällt. Das nachher aufgegossene Wasser bekam ebenfalls einen ähnlichen Albumingehalt. Diese Versuche scheinen auszuweisen, dass die Hinzukunft der Galle zu der sauren Lösung im Magensafte den aufgelösten, proteinhaltigen Körper in Albumin im uncoagulirten Zustande verwandelt, das sich bei dem Versuche durch Exosmose dem den Darm umgebenden Wasser mittheilte.

Zuckerbildung während der Verdauung.

Mitscherlich *) hat nach der S. 277 angeführten Entdeckungsmethode des Traubenzuckers von Trommer gefunden, dass dieser Zucker nach vegetabilischer Nahrung in dem Inhalt des Darmkanals vom Magen an durch die dünnen Gedärme bis zum Blinddarm enthalten ist.

Mitscherlich glaubt, dass die Zuckerbildung von dem katalytischen Einfluss kleiner kugelförmiger, mit einem, zuweilen auch mit zwei Kernen versehener Körperchen herrühre, welche in den Contentis der dünnen Gedärme angetroffen werden, aber in den dicken Gedärmen verschwinden, so wie sie und der Zucker, nach seiner Meinung, wahrscheinlich durch Weingährung zerstört werden, deren Kohlensäuregas-Entwickelung die Entstehung von Blähungen in den Gedärmen erkläre. — Diese Vermuthung, welche gewiss nichts Unmögliches enthält, grenzt jedoch et-

*) Monats-Bericht d. K. Preuss. Acad. d. Wiss. Dec. 1841, S. 394.

etwas an die Probabilitäts-Physiologie, in welcher blosse Möglichkeiten eine zu grosse Rolle spielen.

Die Galle. Meine eignen Versuche über die Bestandtheile der Ochsengalle sind nun beendigt worden *). Ich habe in dem Jahresberichte 1840, S. 668, einige von den Resultaten der angefangenen Untersuchung mitgetheilt, und will hier in der Kürze den Rest anführen:

Die Galle besteht hauptsächlich aus einem eigenthümlichen Körper, den ich *Bilin* nenne, und welcher einen bitteren, hintennach etwas süsslichen Geschmack besitzt **). Er ist löslich in Wasser und in wasserfreiem Alkohol, aber fast gar nicht in Aether und in concentrirten Lösungen von kohlensaurem oder kaustischem Alkali. Ausserdem enthält die Galle aufgelöst einen durch Alkohol und durch verdünnte Säuren fällbaren Schleim, einen gelben Farbstoff, oder vielleicht auch zwei, wenn der eine nicht ein Product der Metamorphose ist, Cholesterin, nicht verseiftes Fett, Oelsäure, Margarinsäure und Salze derselben, so wie auch extractive Stoffe und Salze, welche ähnlich zu sein scheinen denen, die in dem Blut enthalten sind. Ausserdem enthält die Galle Natron, getheilt zwischen Bilin und den fetten Säuren.

100 Theile von der Ochsengalle, welche ich

---

*) K. Vet. Acad. Handl. 1841, P. I, 64.

**) Dieser süssliche Geschmack, welcher sehr unbedeutend ist, erinnert an Lakritz. Es ist sehr wahrscheinlich, dass er von einer fremden Einmengung herrührt, welche ich nicht abzuscheiden vermochte, nämlich von Glycerin, abgeschieden von den fetten Säuren, welche in der Galle mit Alkali verbunden enthalten sind.

untersuchte, liessen nach dem Filtriren, Verdunsten im Wasserbade und Trocknen im Oelbade bei + 130°, bis sich keine Gewichtsverminderung mehr zeigte, 7,162 Th. fester Stoffe zurück. Von diesen betrug der Schleim 0,251 von 1 Proc., und dieser liess beim Verbrennen 0,026 von 1 Proc. des Gewichts der Ochsengalle an Knochenerde zurück. Das Cholesterin betrug nicht mehr als $\frac{1}{10000}$ vom Gewicht der frischen Galle. Wasserfreier Alkohol liess von der eingetrockneten Galle die extractiven Stoffe ungelöst zurück, von denen 0,121 von 1 Proc. des Gewichts der Galle in Alkohol von 0,833 specif. Gewicht löslich waren, und aus dem Rückstande zog Wasser 0,4334 von 1 Proc. aus, mit Zurücklassung von Schleim. Weitere Quantitäts-Bestimmungen fand ich immer so unsicher, dass sie kein Vertrauen verdienen.

Es will scheinen, als ob die Galle im ersten Augenblick ihrer Absonderung die Bestandtheile enthalte, welche ich so eben angeführt habe; aber das Bilin hat eine solche Neigung metamorphosirt zu werden, dass es bald, selbst noch in der Gallenblase, anfängt, die Metamorphose zu erleiden, welche ich im Jahresb. 1840, S. 669, nach ihrem Entdecker Demarçay, in Rücksicht auf ihre Beschaffenheit beschrieben habe. Das Bilin wird dabei in zwei Säuren verwandelt, welche ich *Fellinsäure* und *Cholinsäure* nenne, so wie in Ammoniak und in Taurin. Diese beiden Säuren verbinden sich in dem Augenblicke ihrer Bildung mit Bilin, welches sich in dieser Verbindung besser erhält; ich nenne sie *Bilifellinsäure* und *Bilicholinsäure* (Demarçay's Acide choleique). Sie zeichnen sich durch die Eigen-

schaft aus, aus ihrer Auflösung in Wasser durch Mineralsäuren ausgefällt zu werden, wenn man diese in einer gewissen Quantität zumischt, während dem das damit nicht verbundene Bilin in der Auflösung zurückbleibt, welches dann, nach der Sättigung der Säure mit kohlensaurem Kalk, wenn sie Schwefelsäure war, oder mit kohlensaurem Bleioxyd, wenn sie Salpetersäure war, aus dem Rückstande nach der Verdunstung durch Alkohol ausgezogen werden kann.

Eine vollkommen gesunde Galle, welche aus der Gallenblase eines im Augenblicke vorher geschlachteten Thiers genommen wird, kann, nachdem der Schleim daraus durch ein wenig verdünnte Schwefelsäure ausgefällt worden ist, nach der Filtration mit Schwefelsäure von 1,6 specif. Gewicht in allen Verhältnissen vermischt werden, ohne dass eine Fällung von Bilifellinsäure entsteht. Dies beweist also, dass sich im frischen Zustande die Metamorphose des Bilins nicht weit erstreckt. Dass sie inzwischen schon begonnen hat, kann man leicht aus dem Niederschlage entdecken, welchen Bleiessig bewirkt, indem er, ausser den Bleisalzen von Mineralsäuren und fetten Säuren basisches bilifellinsaures und bilicholinsaures Bleioxyd enthält. Eine solche gesunde Galle gibt jedoch bei der Analyse keine deutliche Spur von Taurin.

Ausserhalb des Körpers geht dagegen die Metamorphose sehr schnell vor sich, so lange man nicht den aufgelösten Schleim durch Alkohol oder Säuren abgeschieden hat, welcher hier katalytisch einwirkt, wie ein Gährungsmittel, so dass Mineralsäuren nach sehr wenigen Tagen grosse Quan-

titäten von den beiden mit Bilin gepaarten Säuren ausfällen.

Lässt man nicht filtrirte Galle bei Sommertemperatur ein oder zwei Wochen lang stehen, so bekommt sie eine dunklere Farbe, die gelbe oder rothgelbe Farbe, welche sie im frischen Zustande besitzt, geht in Grün über, und dann riecht sie ammoniakalisch und gleichzeitig faulig. Sie enthält nun ganz andere Bestandtheile. Es ist zwar noch unverändertes Bilin darin enthalten, aber verbunden mit anderen Säuren, deren Verbindungen mit Bilin meistens ohne bemerkenswerthen Rückstand von Bilin in der Flüssigkeit ausgefällt werden, auch wenn man nur eine geringe Menge von Säure zusetzt, selbst durch Essigsäure, und der Niederschlag ist unlöslich in reinem Wasser, gleichwie der von Bilifellinsäure und Bilicholinsäure. Die dann darin enthaltenen Säuren sind die von L. Gmelin entdeckte Cholsäure, eine andere Säure, welche ich *Fellansäure* nenne, und grössere oder geringere Ueberreste von Fellinsäure und Cholinsäure. Jetzt liefert die Galle bei der Analyse eine reichliche Menge von Taurin.

Die Bilis bubula spissata der Pharmaceuten, so wie sie durch Verdunstung der Galle bis zur Extractdicke erhalten wird, ohne dass man aus ihr vor der Verdunstung den Schleim durch Alkohol ausfällt, erleidet allmälig dieselbe Veränderung; aber es tritt darin noch eine andere Säure auf, welche ich *Cholansäure* nenne, und welche leicht abgeschieden wird, wenn man das Alkoholextract der inspissirten Galle in Wasser löst, und die Lösung mit Salpetersäure fällt. Die ge-

fällte harzähnliche Masse löst man dann in kohlensaurem Ammoniak auf und verdünnt diese Lösung mit Wasser, worauf sie beim langen Kochen zweifach-cholansaures Ammoniak abscheidet, in Gestalt eines weissgrauen Pulvers, welches in der Siedhitze nicht erweicht und nicht schmilzt.

Die Säuren, welche durch die Metamorphosen des Bilins nach einander entstehen, sind also Fellinsäure und Cholinsäure, dann Cholsäure und Fellansäure, und zuletzt kommt noch die Cholansäure hinzu. Die vier ersten davon bilden mit Bilin gepaarte Säuren.

Ungeachtet das Kochen mit Säuren, wie Demarçay's Versuche zeigen, die Metamorphose des Bilins in Ammoniak, Taurin, Fellinsäure und Cholinsäure beschleunigen, so ist die Gegenwart von freier Säure doch keine durchaus nothwendige Bedingung dafür; sie findet statt ohne dieselbe selbst bei Gegenwart von freiem Alkali, sowohl in Wasser als auch in Alkohol, wiewohl sie in dem letzteren viel langsamer sattfindet, und während der Versuche bei der Analyse der Galle schreitet sie so schnell fort, dass unter dem noch Unveränderten stets reichlich Producte der Metamorphose enthalten sind. Darin haben die vielen Abweichungen in den Angaben ihren Grund, und die grosse Anzahl von Bestandtheilen, welche nicht in der frischen Galle enthalten sind. Was im Uebrigen Demarçay's Angabe betrifft, dass das Alkoholextract der Galle durch Kochen mit Kalihydrat in Cholsäure verwandelt werde, so geschieht dies nicht mit reinem Bilin, welches, wie lange ich es auch

damit kochte, bei meinen Versuchen keine bemerkenswerthe Spur von Cholsäure hervorbrachte.

In Rücksicht auf die Beschreibung dieser Säuren und des Bilins, so wie der Verbindungen derselben muss ich auf die Abhandlung verweisen.

Das Hauptsächlichste darüber ist ausserdem in der dritten deutschen Auflage meines Lehrbuchs der Chemie, Th. IX, Art. Galle, angeführt worden. Ich bemerke hier nur, dass die dort beschriebene Fellansäure mit Cholsäure gemengt war.

Was den Farbstoff der Galle betrifft, so ist er eben so zu Metamorphosen geneigt, wie das Bilin. Er ist nicht der grüne Farbstoff, welchen ich in dem Lehrbuche Biliverdin genannt habe. Dieses ist nicht in gesunder und frischer Galle enthalten, und wenn man es darin findet, so ist es ein zufälliges Krankheits-Product. Die Farbe der Galle ist im frischen Zustande nicht grün oder grünlich, sondern gelb oder rothgelb. Wir würden ihren Farbstoff nicht kennen, da er während der Analyse metamorphosirt wird, wenn er sich nicht zuweilen in grösserer Menge bildete, als die Galle aufgelöst enthalten kann, in welchem Fall er die Bildung einer eignen Art von Gallensteinen veranlasste, welche von Thénard und vorzüglich von L. Gmelin gut studirt worden sind, deren Versuche zu wiederholen ich Gelegenheit gehabt habe mit einem solchen Stein von einem Menschen. Eins von den Producten der Metamorphose desselben ist *Blattgrün*, Chlorophyll, welches daraus in allen 3 Modificationen erhalten wird. Ich habe von diesem Gallenstein

zu wenig gehabt, um genauer zu untersuchen, was sich ausser dem Blattgrün noch bildet. Für den eigenthümlichen Farbstoff der Galle schlage ich den Namen *Cholepyrrhin* vor, von χολη, Galle und πυῤῥος, brandgelb. — Der Name Biliverdin muss ganz wegfallen, seitdem es sich herausgestellt hat, dass das Grüne in der Galle mit Blattgrün identisch ist. Ausserdem habe ich in der Galle einen anderen gelben Körper gefunden, der ebenfalls in meinem Lehrbuche angeführt worden ist, unter dem Namen *Bilifulvin*. Aber ich weiss nicht, ob er in der Galle primitiv enthalten, oder ob er ein Product der Metamorphose ist. Er ist ein saures Doppelsalz von Natron und Kalk mit einer in Wasser und Alkohol unlöslichen, pulverförmigen, blassgelben Säure, welche ich *Bilifulvinsäure* genannt habe.

Cholesterin. Payen *) hat das Cholesterin einer Analyse unterworfen. Seine Versuche, berechnet nach dem neuen Atomgewicht des Kohlenstoffs, weisen 1 Procent Sauerstoff mehr in diesem Fett aus, als nach der älteren Atomberechnung; aber die Formel $C^{37}H^{64}O$ bleibt bei alle dem doch dieselbe, wie vorher.

Chylus und Lymphe. Rees **) hat den Chylus und die Lymphe von einem Esel analysirt. Der Chylus wurde aus den Milchgefässen genommen, ehe sie in den Ductus thoraeicus übergegangen waren, und die Lymphe wurde von den Extremitäten genommen. Die Resultate sind:

---

*) Ann. de Ch. et de Phys. I, 54.

**) Journ. f. pract. Ch. XXIII, 399.

	Chylus	Lymphe.
Wasser	90,237	96,536
Albumin	3,516	1,200
Fibrin	0,370	0,120
Alkoholextract	0,332	0,240
Wasserextract	1,233	1,319
Fett	3,601	Spur
Unorganische Salze	0,711	0,585.

Rees bemerkt, dass das Fett nicht allein die Ursache des Opalisirens sei, welches der Chylus zeigt; denn wenn der Chylus mit Aether geschüttelt wird, so sammelt sich zwischen der Aetherlösung und der Flüssigkeit eine Schicht von kleinen weissen Körpern, die nicht Fett zu sein scheinen, sondern einem im Speichel enthaltenen Körper ähnlich seien, mit dem *er* sie für identisch hält.

Harn und dessen Bestandtheile. Harnstoff.

Liebig **) hat eine sehr interessante Bereitungsmethode des Harnstoffs aus cyansaurem Ammoniak angegeben, nach welcher das Product in grosser Menge erhalten wird und wenig kostet. Man reibt 28 Theile trocknes Kaliumeisencyanür und 14 Th. guten Braunstein zu einem feinen Pulver, vermischt sie sehr vollkommen mit einander, und erhitzt sie auf einem Eisenblech (nicht in einem Tiegel) bis zum anfangenden Glühen, wodurch sich die Masse entzündet und verglimmt, wobei man sie oft umrührt, so dass alle Theile mit der Luft in Berührung kommen. Sie verwandelt sich dabei in cyansaures Kali, welches mit kaltem Wasser ausgelaugt wird. Die zuerst durchgegangene Lösung wird besonders genom-

**) Ann. der Ch. u. Pharm. XXXVIII, 108.

men, in dem Waschwasser werden $20\frac{1}{2}$ Th. trocknen schwefelsauren Ammoniaks aufgelöst und diese Lösung zu der stärkeren Lösung von cyansaurem Kali gegossen, wobei sich viel schwefelsaures Kali abscheidet. Nachdem dieses abfiltrirt worden ist, wird die schwächere Lösung hinzugefügt, und das Gemenge im Wasserbade bis zur Trockne verdunstet. Das neugebildete cyansaure Ammoniak verwandelt sich dadurch in Harnstoff, welcher aus dem schwefelsaurem Kali durch 80 bis 90 proc. Alkohol ausgezogen werden kann; man erhält dann aus dem Alkohol $\frac{1}{4}$ vom Gewicht des angewandten Salzes an reinem, farblosen Harnstoff.

Ist die Masse nicht völlig ausgebrannt worden, so kann der Harnstoff in Folge eines Gehalts an Ammoniumeisencyanid gelb gefärbt erhalten werden. Dann wird dieses durch ein wenig schwefelsaures Eisenoxydul ausgefällt, die filtrirte Lösung durch kohlensaures Ammoniak von Eisen befreit, verdunstet, und der Harnstoff von dem schwefelsaurem Ammoniumoxyd durch wasserfreien Alkohol ausgezogen.

Milchsaurer Harnstoff. Ich führte im letzten Jahresberichte, S. 546, an, dass Lecanu die Angabe von Cap und Henry zu widerlegen gesucht habe, dass der Harn milchsauren Harnstoff enthalte (Jahresb. 1840, S. 690), mit der Bemerkung, dass Lecanu's Gegenbeweis nicht befriedigend zu sein scheine. Cap und Henry *) haben nun ihre Versuche wiederholt. Sie behandelten einen bis zur Extractdicke abgedunsteten Harn mit 13 Theilen von einem aus 2 Th. Aether und 1 Th. Alkohol berei-

*) Journ. f. pract. Chem. XXIV, 227.

teten Gemenge, welches sie mehrere Tage lang damit in Berührung liessen und oft damit umschüttelten. Sie erhielten eine saure gelbe Lösung, die sie mit kohlensaurem Zinkoxyd oder kohlensaurem Baryt behandelten, um den Ueberschuss der freien Säure in ein in der Flüssigkeit unlösliches Salz zu verwandeln. Die rückständige Lösung gab bei der Verdunstung in gelinder Wärme über Schwefelsäure lange sechsseitige Prismen von milchsaurem Harnstoff, aus dem durch Oxalsäure der Harnstoff ausgefällt und dann durch kohlensauren Kalk der leicht erkennbare milchsaure Kalk erhalten werden konnte.

Harnsäure, Löslichkeit derselben in Salzen.

Lipowitz *) hat eine Untersuchung über die Löslichkeit der Harnsäure in verschiedenen Salzen angestellt. Eine Lösung von 1 Th. zweifach-kohlensaurem Kali in 90 Theilen Wasser löst im Kochen 2 Th. Harnsäure auf und setzt beim Erkalten harnsaures Kali ab. 1 Th. Borax in 90 Th. Wasser löst ein wenig mehr als 1 Th. Harnsäure auf, wozu aber keine Siedhitze nöthig ist. Aus der Lösung setzt sich saures harnsaures Natron ab. Ein Ueberschuss an Borsäure in der Lösung vermindert nicht die Quantität der aufgelösten Harnsäure. Essigsaures Alkali löst im Sieden viel Harnsäure auf, die beim Erkalten ein wenig alkalihaltig wieder niederfällt. Sie löst sich beim Kochen in phosphorsaurem Natron auf und beim Erkalten krystallisirt harnsaures Natron aus, während in derselben Biphosphat zurückbleibt.

Harnsaures Lithion.

Eine Lösung von 1 Th. kohlensaurem Lithion in 90 Th. Wasser, gekocht mit einem Ueber-

*) Ann. der Ch. u. Pharm. XXXVIII, 348.

schuss von Harnsäure, löst 4 Th. von dieser Säure auf, und beim Erkalten fällt aus der Lösung nichts nieder. Das Lithionsalz scheint die am leichtesten lösliche Verbindung dieser Säure zu sein.

Das harnsaure Lithion schiesst während der Verdunstung in Gestalt eines körnigen, krystallisirten Salzes an, welches zu seiner Auflösung 60 Th. Wasser von + 50° bedarf, und welches sich dann beim Erkalten der Lösung nicht wieder daraus absetzt. Dieses Salz enthält 14,4 Proc. Lithion und es ist also = $\dot{L} + \ddot{A}$ (worin das A Lithén, d. h. das Radical der Harnsäure $= C^5H^4N^4$, bedeutet).

Kohlensaures Lithion ist das beste Mittel, um aus Concrementen die Harnsäure auszuziehen, wenn man sie mit diesem Salz und mit Wasser kocht. Lipowitz konnte selbst aus feingeschlämmtem Spodumen und Lithionglimmer das Lithion durch Kochen mit Wasser und mit Harnsäure ausziehen.

Alloxan, Metamorphose desselben.

Liebig und Wöhler *) führen an, dass das Alloxan, wenn eine concentrirte Lösung desselben so lange gekocht wird, als sich dabei noch Kohlensäuregas entwickelt, auf die Weise metamorphosirt wird, dass aus 3 Atomen Alloxan 2 Atome Kohlensäure, 1 Atom Parabansäure und 2 Atome Alloxantin entstehen, welches sich theils während des Kochens abscheide, theils beim Erkalten daraus anschiesse. Setzt man zu der gekochten Flüssigkeit kohlensaures Ammoniak, so wird die Parabansäure in oxalursaures Ammoniak metamorphosirt, welches in der Lösung zurückbleibt,

*) Ann. der Ch. u. Pharm. XXXVIII, 348.

und das Alloxantin in purpursaures Ammoniak, welches niederfällt.

Hippursäure. Bouis und Ure *) haben angegeben, dass nach dem Genuss von Benzoësäure der Harn des Menschen Harnbenzoësäure (Hippursäure) enthält. Aus diesem Grunde empfiehlt Ure die Benzoësäure als Heilmittel bei stattfindender Griesbildung von Harnsäure in den Nieren, weil während der Bildung der Hippursäure die Harnsäure verschwinde. Man gibt dann die Benzoësäure in Wasser aufgelöst auf die Weise, dass man sie mit 4 Th. phosphorsauren Natrons oder mit 1½ Th. Borax vermischt, wodurch sie in kleineren Quantitäten von Wasser löslich wird, in Folge der Bildung von benzoësauren Natron und Biphosphat oder Quadriborat von Natron. Zwei Stunden nach dem Verschluckem der Benzoësäure gibt der Harn nach der Vermischung mit 1/12 Salzsäure beim Erkalten Krystalle von Hippursäure, roth gefärbt durch den rothen Farbstoff, der so oft die Harnsäure begleitet.

Scharling **) hat gefunden, dass wenn man nach der Ausfällung des Harnstoffs aus inspissirtem Harn durch Salpetersäure die saure Flüssigkeit abscheidet und destillirt, man in der Retorte eine harzähnliche Masse gebildet erhält, und in der Vorlage, ausser Wasser, Salpetersäure, Cyansäure (?) und einer kleinen Quantität eines gelbgrünen Oels, noch eine dritte Säure,

*) L'Institut, Nr. 399, 279 und Nr. 401, 294. Journ. de Pharm. XXVII, 646.

**) Forhandlinger ved de Skandinaviske Naturforskere Andet Möde, p. 230.

die, zufolge der damit angestellten Versuche, alle Eigenschaften der Hippursäure besitzt, aber deren Natur noch nicht durch eine Analyse völlig bestätigt worden ist.

Analysen von einigen thierischen Geweben.

Jos. Scherer *) hat durch Verbrennungsanalysen die Zusammensetzung verschiedener thierischer Gewebe bestimmt.

Die leimbildenden.

Die, welche durch Kochen Leim bilden, z. B. Sehnen und verschiedene Häute, haben eine Zusammensetzung, welche so nahe mit der übereinstimmt, welche Mulder für den Leim fand, dass der Unterschied sehr wohl ein Beobachtungsfehler sein kann, der von den in das Gewebe eingehenden Gefässen und Nerven herrührt, deren Menge zwar nicht gross ist, die aber doch immer bei der Analyse eine kleine Abweichung in den Zahlen verursachen müssen. Ich stelle desshalb Mulder's Analyse daneben.

	Sehnen aus den Füssen eines Kalbes.	Ungekochte Hausenblase.	Sclerotica.	Leim nach Mulder.	Berechnung nach Scherer.	
					At.	Procente.
Kohlenstoff	50,774	50,557	50,995	50,048	48	50,207
Wasserstoff	7,152	6,903	7,075	6,477	82	7,001
Stickstoff	18,320	18,790	18,723	18,350	15	18,170
Sauerstoff	23,754	23,750	23,207	25,125	18	24,622

Diese Atomverhältnisse haben wohl keine grosse Wahrscheinlichkeit für sich. Die Abweichung im Kohlenstoffgehalte ist zu gross, und die ungerade Anzahl von Stickstoffatomen kann wohl ebenfalls nicht angenommen werden, wiewohl sie

*) Ann. der Ch. u. Pharm. XL, 46.

durch Verdoppelung der Atomzahlen umgangen wird, wobei jedoch die Grösse der Atomenanzahl gerade nicht die Wahrscheinlichkeit vermehrt. Scherer führt inzwischen an, dass wenn man von

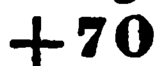

2 Atomen davon $= 96C + 164H + 30N + 36O$

2 Atome Protein (nach Scherer's Formel)

$= 96C + 144H + 24N + 28O$

abzieht, so bleibe


übrig $3NH^3 + \ddot{H}$


$+ 7O$

$= 20H + 6N + 8O$,

durch deren Abziehung und Hinzufügung das eine in das andere verwandelt werden könne. Ich muss jedoch bemerken, dass eine solche Verwandlung des einen in das andere nicht als wirklich in den organischen Processen stattfindend angenommen werden kann. Eine Hinzufügung von 7 Atomen Sauerstoff ist sehr leicht wahrscheinlich zu machen, wenn eine Metamorphose in Berührung mit Luft stattfindet, aber innerhalb der Gefässe und Gewebe des lebenden Körpers, wo die Luft abgehalten ist, wird eine solche Hinzufügung unmöglich, wenn nicht ein anderer organischer Körper bei der Metamorphose entsteht, der 7 Atome Sauerstoff weniger enthält; aber ist dies der Fall, so geht die Umsetzung aus einem ganz anderen Grund vor sich, als nach dem hier angeführten, auch bemerkt Scherer am Schlusse seiner Abhandlung, dass dies auch nur seine Meinung sei, und dass diese Vergleichungen für die lebende Metamorphose ohne Bedeutung seien. Inzwischen scheinen diese Versuche darzulegen, dass die Verwandlung des leimgebenden Gewe-

bes in Leim durch Kochen mit Wasser nicht in einer eigentlichen Metamorphose, sondern nur in einer Veränderung in dem isomerischen Zustande besteht.

Die Chondrin bildenden Gewebe.

Scherer hat ebenfalls einige von den Geweben analysirt, welche beim Kochen mit Wasser Knorpelleim oder Chondrin liefern.

	Rippenknorpel.		Zwischenhaut der Cornea.	At.	Berechnet.	Chondrin nach Mulder.
Kohlenstoff	49,496	50,895	49,522	48	50,745	49,96
Wasserstoff	7,133	6,962	7,097	80	6,904	6,63
Stickstoff	14,908	14,908	14,399	12	14,692	14,44
Sauerstoff	28,463	27,235	28,982	20	27,659	28,59
					Schwefel.	0,38.

Nach den hier von Scherer angegebenen Atomzahlen entsteht 1 Atom Chondrin aus 1 Atom Protein durch Hinzufügung von 2 Atomen Sauerstoff und 4 Atomen Wasser.

Faserige Haut der Arterien.

Die elastische, faserige Haut der Pulsadern wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden.		Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	53,750	53,393	48	53,91
Wasserstoff	7,079	6,973	76	6,96
Stickstoff	15,360	15,360	12	15,60
Sauerstoff	23,811	24,274	16	23,53,

so dass 1 Atom Protein durch Incorporation der Bestandtheile von 2 Atomen Wasser in das Gewebe der faserigen Haut der Arterien verwandelt wird.

Hornartige Gewebe.

Das hornartige Gewebe wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Oberhaut der Fusssohle.	Nägel.	Haare.	Wolle.	Büffelhorn.	Innere Haut der Eierschalen	At.	Berechnet.
Kohlenstoff	50,752	51,089	50,622	50,653	51,540	50,674	48	51,718
Wasserstoff	6,761	6,824	6,613	7,029	6,779	6,608	78	6,860
Stickstoff	17,225	16,901	17,936	17,710	17,284	16,761	14	17,469
Sauerstoff	25,262	25,186	24,829	24,608	24,397	25,957	17	23,953

Nach dieser Ansicht wird 1 Atom hornartiges Gewebe gebildet aus 1 Atom Protein und Hinzufügung von 1 Atom NH^3 und 3 Atomen Sauerstoff.

Sie enthalten sämmtlich Schwefel, auf den jedoch bei diesen Analysen keine Rücksicht genommen wurde, und durch dessen Quantität der Sauerstoffgehalt in dem analytischen Resultate vergrössert worden ist. Gegen die angeführte Atomenzahl kann mit Grund eingewandt werden, dass sie zu sehr im Kohlenstoffgehalte von den Analysen abweicht.

Scherer hat die sehr interessante Entdeckung gemacht, dass sich das hornartige Gewebe bei der Auflösung in kaustischem Alkali unter Entwickelung von Ammoniak in Protein verwandelt. Fällt man die Lösung mit Schwefelsäure, und filtrirt, so bleibt schwefelsaures Protein auf dem Filtrum zurück. Dies geschieht unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff. Wird die abfiltrirte, schwach saure Flüssigkeit destillirt, so enthält das Destillat verdünnte Essigsäure. Fällt man die alkalische Lösung mit Essigsäure und setzt man von dieser Säure eine grössere Menge hinzu,

so löst sich das gefällte Protein wieder auf, so dass die Flüssigkeit wieder klar wird. Er bemerkte jedoch, dass wenn man bei der Fällung mit Essigsäure nicht das Gemenge auf ein Mal fällt, sondern die Flüssigkeit filtrirt, ehe alles daraus ausgefällt worden ist, und dann zu der filtrirten Flüssigkeit mehr Essigsäure zusetzt, so dass das Alkali gerade gesättigt wird, so ist der erste Niederschlag graulich und von derselben Zusammensetzung wie Protein, aber der letztere gelblich und aus 53,5 Kohlenstoff, 7,0 Wasserstoff, 14,8 Stickstoff und 24,7 Sauerstoff zusammengesetzt. Dieser letzte kann vielleicht eine Verbindung von Protein mit einer kleinen Quantität von einem anderen Körper sein, z. B. von Essigsäure oder mit einer anderen gleichzeitig gebildeten Säure, z. B. Phosphorsäure, deren Gehalt in die Sauerstoff-Quantität eingegangen ist. Versuche wurden darüber nicht angestellt.

Es ist in der That zu bedauern, dass bei diesen Analysen die Aufmerksamkeit nicht auf den Gehalt an Schwefel und Phosphor gerichtet wurde. Scherer verspricht jedoch, auch diese in Zukunft zu bestimmen. Die Verwandlung in Protein und in Essigsäure beweist auf eine entscheidende Weise, dass das hornartige Gewebe Protein $+ NH^3 + 3O$ ist. Wenn es einmal glücken wird, die richtigen Atomverhältnisse zu finden, so erklärt sich wahrscheinlich diese Metamorphose sehr einfach.

Federn. Die Zusammensetzung der Federn glaubt Scherer von der vorhergehenden abweichend gefunden zu haben.

	Gefunden.		Atome.	Berechnet.
	Fahne.	Spule.		
Kohlenstoff	52,470	52,427	48	52,457
Wasserstoff	7,110	7,213	78	6,958
Stickstoff	17,682	27,893	14	17,719
Sauerstoff	22,438	22,467	16	22,866.

Dies ist die Formel für die vorhergehenden Körper, minus 1 Atom Sauerstoff. Inzwischen ist das Gewebe der Federn sehr schwierig von Fett zu befreien, ungeachtet sich die Fahne der Federn in feine Theile zertheilen lässt. Scherer führt nichts besonderes darüber an. Ein Versuch über die Metamorphose der Federn mit Kalihydrat hätte sehr aufklärend werden können, da bei 1 Atom Sauerstoff weniger andere Producte hätten erhalten werden müssen.

Schwarzes Pigment im Auge.

Scherer hat zum Schluss auch das schwarze Pigment im Auge analysirt. Er legte die Choroidea mit ihrem Pigment in Wasser, um darin vorhandene thierische Flüssigkeiten auszuziehen, rieb nachher das schwarze Pigment in reinem Wasser mit einem Pinsel ab, und liess es dann durch Leinwand gehen, wobei es mit dem Wasser durchging, während die abgeriebenen Theile der Haut auf der Leinwand zurückblieben. Das Wasser mit dem darin aufgeschlämmten Farbstoff wurde eingetrocknet und der Rückstand mit Alkohol und Aether ausgekocht. Er bestand dann aus:

Kohlenstoff	58,273	58,672	57,908
Wasserstoff	5,973	5,962	5,817
Stickstoff	13,768	13,768	13,768
Sauerstoff	21,986	21,598	22,507.

Die Wissenschaft ist diesem jungen Chemiker

grossen Dank schuldig für diese vielen aufklärenden und mühsamen Untersuchungen, und erwartet mit Interesse die Fortsetzung, welche derselbe versprochen hat.

Lab.

Mitscherlich *) gibt an, dass nach seiner Erfahrung das sogenannte Lab nicht die innere Schleimhaut des Kalbsmagens, sondern deren innerste, aus dem Peritoneum bestehende Bedeckung sei. Zu einem gleichen Zweck hat er die aus dem Peritoneum bestehende äussere Haut des Blinddarms angewandt, die, gleichwie eine Infusion der Haut mit lauwarmem Wasser, gelinde erwärmte Milch in einigen Stunden coagulirte. Weder die Haut oder das Infusum davon, noch das dadurch entstandene Coagulum zeigte eine saure Reaction.

Krankheits-Producte. Flüssigkeit in der Glandula Thymus.

Massey und Wright **) haben Analysen einer Flüssigkeit mitgetheilt, die sich in der Glandula Thymus bei einem 30jährigen Mann gebildet hatte, so wie des Bluts, welches zur Heilung der Krankheit abgelassen worden war. Sie fanden in 1000 Theilen:

---

*) Monats Bericht d. K. Preuss. Acad. d. Wiss. 1841. Dec. S. 395.

**) Pharmac. Centralblatt, 1841, S. 519.

	Erste Ausleerung. Specif. Gewicht =1,0242.	Zweite Ausleerung nach 1 Woche. Specif. Gewicht = 1,0356.		Blut. Specif. Gewicht = 1,0435.	
Schleim	19,830		34,270	Fibrin	2,890
Albumin	5,210	Fibrin	1,840	Albumin	43,740
Gelatina	11,100		10,830	Blutkörperchen	104,950
Albuminnatron	8,350		7,920	Krystallisirtes Fett	12,620
Cholesterin	10,640		9,560	Oel	6,350
Oel	5,200	Harz	5,820	Gallenstoff	5,820
Farbstoff, löslich in Wasser	8,250		16,340	Salze	8,310
				Wasser	810,520.
Gallenstoff	9,730				
Chlornatrium und Kalium	6,210		7,400		
Kohlensauren Kalk und Natron	4,380	Knochenerde	3,210		
Eisen	0,250		Spur		
Wasser	905,140		896,310		

Was der Schleim, die Gelatina und der Gallenstoff gewesen sind, lässt sich nicht einsehen. Die Krankheit wurde durch Jodpräparate geheilt.

Concretionen in den Luftwegen.

Lassaigne *) hat eine falsche Membran aus der Luftröhre eines Schweins und Concretionen aus den Luftröhrensäcken eines Pferdes untersucht. Die erstere bestand hauptsächlich aus Fibrin und die letzteren aus coagulirtem Albumin.

Concretionen in den Gedärmen.

Maclagan **) hat verschiedene Intestinal-Concretionen untersucht, wobei es sich herausstellte, dass sie, ausser ihren gewöhnlichsten Bestandtheilen: phosphorsaure Ammoniak-Talkerde und Knochenerde, oft auch eine ziemliche Menge von vegetabilischem Faserstoff (Holz- oder Bastfaser)

*) Journ. de Ch. Med. VII, 289 und 341.

**) Lond. and Edinb. monthly Journ. of medical science, Sept. 1841.

enthalten, der von verzehrten vegetabilischen Nahrungsmitteln herrührt.

Gallenconcretionen. Lithofellinsäure.

Goebel*) hat bei der Untersuchung eines Gallensteins, dessen Ursprung unbekannt war, und der in dem zoologischen Cabinett zu Dorpat verwahrt wurde, einen neuen Bestandtheil der Gallensteine entdeckt, der eine Säure ist, die er *Lithofellinsäure* nennt.

Der Stein war nierenförmig, wog 240 Gran, und bildete concentrische Schalen. Specif. Gewicht = 1,043 bei + 20°. Er bestand hauptsächlich aus dieser Säure, mit sehr wenig Gallenschleim von grünbrauner Farbe, aus dem die Lithofellinsäure durch siedenden Alkohol ausgezogen werden kann, woraus sie dann in Krystallen erhalten wird, die durch den Farbstoff der Galle grünbraun gefärbt sind, von dem man sie durch Waschen mit kaltem Alkohol und Umkrystallisiren aus einer siedend heissen Lösung in Alkohol reinigt.

Wöhler**) hat dieselbe Säure ebenfalls in einem Gallenstein, dessen Ursprung ihm unbekannt war, gefunden. Auch dieser Gallenstein war grünbraun und aus concentrischen Schalen zusammengesetzt. Seine Gestalt war einem Ei ähnlich, und sein Gewicht betrug 643 Gran. Die Grösse deutet darauf hin, dass er wahrscheinlich von einem grösseren Thiere herrührte und ein sogenannter Bezoar war. Er bestand hauptsächlich aus Lithofellinsäure, und schmolz ungefähr wie Wachs. Wöhler reinigte die in

*) Ann. der Ch. u. Pharmac. XXXIX, 237.

**) Poggend. Ann. LIV, 255.

siedendem Alkohol aufgelöste Säure von Farbstoff durch Blutlaugenkohle.

Folgende sind die Eigenschaften dieser Säure: Sie krystallisirt aus einer Lösung in Alkohol bei langsamer Erkaltung in Rinden, die aus kleinen, farblosen, klaren, sechsseitigen, sehr kurzen und am Ende gerade abgestumpften Prismen zusammengesetzt sind, W., oder in rhombischen Prismen mit schief abgestumpfter Endfläche, G. Die Krystalle sind hart und lassen sich leicht zu Pulver reiben. Sie schmelzen bei + 205°, W., bei + 204°, G.

Wöhler fand, dass sie wieder krystallinisch erstarrt, wenn sie nicht höher erhitzt worden ist, dass sie aber, wenn die Temperatur dabei einige wenige Grade höher steigt, zu einer glasigen, durchsichtigen Masse erstarrt, die durch Reiben elektrisch wird. Sie ist in diesem Zustande aufs Neue bei + 105° bis + 110° schmelzbar. Wird aber die bei dieser Temperatur geschmolzene Säure in einer, ein wenig höheren Temperatur, deren Gradzahl Wöhler noch nicht genauer bestimmt hat, geschmolzen erhalten, so erstarrt sie in dieser Temperatur wieder krystallinisch *). In offe-

*) Wöhler hat bei dieser Gelegenheit darauf aufmerksam gemacht, dass überhaupt mehrere krystallisirte Körper, einmal geschmolzen, leichter schmelzbar werden, wenn sie beim Erkalten eine nicht krystallinische Form annehmen, z. B.

	Schmelzpunkt in Krystallform.	Schmelzpunkt nach dem Schmelzen unkryst.
Zucker	160°	90—100°
Amygdalin	200°	125—130°
Silvinsäure	140°	90—100°
Lithofellinsäure	205°	105—110°,

ner Luft erhitzt, verflüchtigt sie sich in weissen, aromatisch riechenden Dämpfen. Sie lässt sich entzünden, und brennt dann mit leuchtender, russender Flamme. W. Bei der trocknen Destillation wird sie zersetzt, unter Ausstossung weisser Dämpfe, die sich zu einem sauren gelblichen Liquidum condensiren, auf dem ein wenig Brandöl schwimmt. Das Destillat hat einen durchdringenden Geruch ähnlich dem des Bernsteinöls. In der Retorte bleibt ein wenig Kohle zurück. Das Destillat scheint eine neue Säure zu enthalten. G.

Sie ist unlöslich in Wasser. 100 Th. Alkohol von 99 Proc. lösen 3,4 Th. davon bei $+20^0$ auf, aber in der Siedhitze lösen sie 15,38 Th. auf. 1000 Th. wasserfreien Aethers lösen bei $+20^0$ nicht mehr als 2,25 Th. und im Sieden 10,6 Th. auf, G. Die Lithofellinsäure, welche durch Erhitzung über den Schmelzpunkt der krystallisirten Säure das Vermögen verloren hat, krystallinisch zu erstarren und gleichzeitig leichter schmelzbar geworden ist, kehrt durch Auflösung in Alkohol und selbst durch blosses Befeuchten mit Alkohol in ihre krystallinische und schwieriger schmelzbare Modification zurück, wobei sie sich in dem letzteren Falle allmälig in ein Aggregat von regulären Krystallen verwandelt, W. Beim Erhitzen mit Salpetersäure wird sie zersetzt, unter Bildung eines gelben harzähnlichen, sauren Körpers, der sich mit Basen verbindet, G. Sie löst sich in Menge in Essigsäure auf, und schiesst

---

und er hält es für wahrscheinlich, dass dimorphe Körper in ihren ungleichen Zuständen ungleiche Schmelzpunkte haben.

daraus während der Verdunstung der Essigsäure in Krystallen an, W.

Sie löst sich sowohl in kohlensauren als auch in kaustischen Alkalien, Ammoniak mit eingerechnet. Aus diesen Lösungen werden ihre Salze durch einen gewissen Ueberschuss an Alkali oder Kochsalz gefällt, in deren etwas concentrirten Lösungen die Salze unlöslich sind, gleichwie es auch der Fall ist mit den Salzen der von mir in der Galle gefundenen Säuren. Aus ihren aufgelösten Salzen wird sie in Gestalt eines weissen Coagulums gefällt, welches bald zusammensinkt und pulverförmig wird, und nach dem Trocknen erdig aussieht. Unter dem Mikroscope zeigt es sich ganz unkrystallisirt und aus durchsichtigen Kügelchen bestehend, die bei $+105^0$ schmelzen. In dieser isomerischen Form ist sie in dem Gallenstein enthalten, W.

Die Säure ist analysirt worden einerseits von Wöhler und andererseits von Ettling und Will, welche letzteren auch die Sättigungscapacität derselben bestimmt haben.

	Wöhler.			Ettling und Will.		
	Gefund.	At.	Berechn.	Gefund.	At.	Berechn.
Kohlenstoff	70,83	40	70,83	70,80	42	71,43
Wasserstoff	10,60	72	10,48	10,78	76	10,63
Sauerstoff	18,57	8	18,69	18,42	8	17,94.
	Atomgewicht = 4183,4.			Atomgew. = 4460,08.		

Ettling und Will fanden, dass 100 Theile des bei $+100^0$ getrockneten Silbersalzes nach einem Versuche 25,63 und nach einem anderen Versuche 25,33 Procent Silberoxyd enthalten. Nach dem ersten Versuche wird das Atomgewicht = 4213 und nach dem zweiten = 4276. Sie

schliessen daraus auf einen Wassergehalt in der krystallisirten Säure, den auch Wöhler annimmt, so dass die Säure nach Wöhler's Analyse $= C^{40}H^{70}O^{7}$, mit dem Atomgewicht 4171, und nach der Analyse der letzteren $= C^{42}H^{74}O^{7}$, mit dem Atomgewicht 4347,6 wird. Das letztere ist offenbar zu gross und setzt mehr Kohlenstoff voraus, als der Versuch gegeben hat. Wöhler's Formel gibt das Atomgewicht im Vergleich mit der Analyse des Silbersalzes zu klein. Mit der Formel $C^{40}H^{72}O^{7}$ (=70,63 Kohlenstoff, 10,75 Wasserstoff und 18,62 Sauerstoff), die 4183,42 Atomgewicht gibt, stimmt die Analyse des Silbersalzes am besten überein.

Das *Kalisalz* trocknet zu einer gummiähnlichen, schwach alkalischen Masse ein, die sich in Wasser, Alkohol und Aether auflöst. Das *Natronsalz*, so wie es durch Kochsalz aus seiner Auflösung abgeschieden wird, ist dem Kalisalze ähnlich und besteht nach Goebel in 100 Theilen aus 90,745 Th. Säure und 9,255 Th. Natron, aber das danach berechnete Atomgewicht ist =3833, was keinem der vorhin angeführten entspricht. Das *Ammoniaksalz* wird während der Verdunstung zersetzt. Goebel erhielt während der Verdunstung die Säure oder deren saures Ammoniaksalz in Blättern angeschossen. Mit *Bleioxyd* scheint sich die Säure in mehreren Verhältnissen verbinden zu können. Durch Fällung des in Wasser aufgelösten neutralen Kalisalzes mit einem neutralen Bleisalze erhält man eine weisse Masse, die beim Erhitzen der Flüssigkeit zu einer pflasterähnlichen Masse zusammenschmilzt, und worin Wöhler 32 Procent Bleioxyd fand, wo-

nach es aus 2 Atomen Säure und 3 Atomen Bleioxyd besteht. Wird es aber aus dem Ammoniaksalze gefällt, so enthält der Niederschlag 41,45 Procent Bleioxyd, was sehr nahe 1 Atom Säure und 2 Atomen Bleioxyd entspricht. Nach Ettling und Will fällt eine mit Ammoniak versetzte Lösung der Säure in Alkohol, wenn man sie mit einer Lösung von Bleizucker vermischt, eine weisse Masse, welche 49 Proc. Bleioxyd enthält, was 3 Atomen Bleioxyd auf 1 Atom Säure entspricht. Sie bemerken, dass dies nach Göbels Atomgewicht ein neutrales Salz sein könne, in welchem die Säure ein Atomgewicht von 3863,5 hat und zusammengesetzt ist aus:

	Wasserfrei.		Wasserhaltig.	
	Atome.	Berechnet.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	36	71,22	36	69,044
Wasserstoff	66	10,66	68	10,729
Sauerstoff	7	18,12	8	20,227,

was aber zu sehr von den durch die directe Analyse gefundenen Zahlen abweicht.

Das *Silbersalz*, gefällt aus einer Lösung der Säure in Alkohol, die mit ein wenig Ammoniak versetzt worden ist, bildet einen weissen voluminösen Niederschlag, der sich nach Zusatz einer grösseren Menge von Alkohol in der Wärme auflöst, und dann beim Erkalten in langen, leichten Nadeln anschiesst, die sich im Lichte sehr bald schwärzen. Der Niederschlag und die Nadeln haben einerlei Zusammensetzung. In Wasser löst sich dieses Salz beim Waschen auf, aber es bleibt dann, nach Wöhler, bei der Verdunstung des Wassers ohne Merkmahle von Krystallisation zu-

rück, und setzt sich während der Verdunstung in Gestalt einer faltigen Haut auf der Oberfläche ab.

Offenbar hat diese Säure zwei isomerische Modificationen, auch in den Salzen, von denen eine krystallinisch ist und die andere nicht. In der letzteren scheint sie natürlich vorzukommen und in der ersteren durch Alkohol hervorgebracht zu werden. Etwas Aehnliches findet mit der Cholsäure statt, die der Lithofellinsäure sehr ähnlich ist. Ich habe nämlich in meiner Abhandlung über die Bestandtheile der Ochsengalle angeführt, dass die Säure, welche ich Fellansäure genannt habe, wohl nichts anderes sein möchte, als eine nicht krystallisirte isomerische Modification der Cholsäure, worüber die Elementar-Analyse in Zukunft Aufklärung verschaffen wird.

Göbel hat die Güte gehabt, mir eine kleine Probe von der neuen Säure zuzusenden, um sie mit den von mir in der Galle gefundenen Säuren vergleichen zu können. Sie ist keine von diesen, und ist der Cholsäure am ähnlichsten, aber sie unterscheidet sich davon durch ihre Zusammensetzung. Die Cholsäure enthält nach Dumas's Analyse 3 Procent Sauerstoff mehr (Jahresb. 1840, S. 672). Ausserdem werden die cholsauren Salze nicht durch einen Ueberschuss von zugesetztem Alkali oder Kochsalz gefällt. Auch sind die Salze der Cholsäure mit Bleioxyd und Silberoxyd sehr löslich in Wasser.

Klebrige Exsudation aus den Händen eines Gicht-Kranken.

O. Henry *) hat eine klebrige Exsudation, welche aus den Händen eines gichtkranken, 56 jährigen Mannes ausgeschwitzt war, untersucht.

*) Journ. de Pharmac. XXVII, 622.

Er fand sie bestehend aus Milchsäure, wahrscheinlich auch aus ein wenig Phosphorsäure, theilweise verbunden mit Natron, aus Albumin, welches $\frac{1}{5}$ davon betrug, ein wenig Kochsalz, phosphorsaurem Kalk, Fett und, wie es scheinen will, auch aus ein wenig saurem harnsauren Natron.

Eigenthümliche Thierstoffe. Fett aus dem Wasser-Salamander.

Rossignon *) hat das Fett untersucht, welches in dem Wasser-Salamander (Genus Triton) enthalten ist, und welches durch gelindes Pressen aus dessen Omentum erhalten wird. Es soll nach seinen Versuchen eine eigenthümliche Zusammensetzung haben, und durch Verseifung, ausser 5 Procent Talgsäure, 70 Proc. einer eigenthümlichen Säure hervorbringen, die er *Acide batracholeique* (Froschölsäure) nennt, so wie 3 Proc. Glycerin und 20 Proc. eines gelben Körpers, den er *Glutéine* nennt, und von dem er glaubt, dass er, ausser einem Theil Glycerin, in dem Oel als Basis mit der Batracholeinsäure verbunden gewesen sei. Er hat beide analysirt (eine Beschreibung ihrer Eigenschaften ist nicht mitgetheilt worden) und sie zusammengesetzt gefunden aus:

	Die Säure.	Das Glutéin.
Kohlenstoff	78,40	76,053
Wasserstoff	13,22	12,232
Stickstoff	—	4,604
Sauerstoff	8,38	7,111.

Man darf wohl noch ausführlichere Nachrichten darüber erwarten.

Grüne Farbe der Austern.

Valenciennes **) hat den grünen Farbstoff untersucht, welcher sich zuweilen bei den Au-

*) L'Institut., 1841, Nr. 411. p. 383.
**) Pharm. Centralbl. 1841, S. 385.

stern entwickelt. Er findet sich an den 4 Kiemen-Blättern und an der Innenseite des ganzen Darmkanals, aber nicht an anderen Organen. Er ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether. Seine ausgezeichnetste Eigenschaft besteht darin, dass er durch Säuren blau wird, was in der Kälte langsam geschieht, aber in der Wärme sehr schnell. Ammoniak stellt die grüne Farbe wieder her. Durch Alkalien scheint er aufgelöst und durch Essigsäure daraus wieder grün gefällt werden zu können, aber dies ist unsicher, weil das Alkali auch das Organ auflöst, worauf der Farbstoff sitzt. Valenciennes glaubt, dass er durch eine Veränderung in der Galle hervorgebracht sein könne, weil die Leber dieses Thiers dann schwarzgrün sei.

Thierstoffe in Chromsäure.

Jacobson *) hat angegeben, dass Chromsäure und saures chromsaures Kali im hohen Grade, die Eigenschaft besitzen, in schwacher Lösung Thierstoffe gegen Fäulniss zu schützen, so dass sie also bei anatomischen Untersuchungen angewandt werden können, um die Theile, welche der Gegenstand einer länger fortzusetzenden Untersuchung werden sollen, ohne Fäulniss zu erhalten.

Die Säure verbindet sich mit dem Albumin und Fibrin, wodurch diese härter werden. Legt man ein frisches Auge in eine verdünnte Lösung der Chromsäure, so erstarren die Flüssigkeiten desselben in dem Maasse, als die Säure in Folge von Endosmose eindringt, und sie erhalten zuletzt eine solche Consistenz, dass sie der Gegenstand einer Dissection werden können, ohne dass

*) Journ. f. pract. Chem. XXIII, 468.

die wechselseitige Lage der Theile dadurch verändert wird. Knochen, die lange Zeit in einer solchen Lösung der Chromsäure oder eines ihrer Salze verwahrt werden, färben sich allmälig bläulich, und sind dann dem Türkis ähnlich, welcher Odontolith genannt wird; Jacobson macht die Chemiker darauf aufmerksam, da der Odontolith in Gegenden vorkommen soll, wo auch Chrom-Mineralien vorkommen.

In Rücksicht auf diese Bemerkung kann hinzugefügt werden, dass der Odontolith seine Farbe von einem basischen Kupferoxydsalz hat, aber nicht, so weit bis jetzt bekannt ist, von Chrom, und dass die blaue Farbe, welche Knochen in einer Lösung von Chromsäure oder saurem chromsauren Kali annehmen, von einer Auswechselung einer kleinen Menge Kalkerde gegen neugebildetes Chromoxyd herzurühren scheint, wobei das neue Chromoxydsalz in die Modification übergeht, welche eine blaue oder violette Farbe hat, und in welcher, wie wir S. 156 gesehen haben, die grünen Salze des Chromoxyds allmälig übergehen.

Geologie.

Temperatur-Verhältnisse in der äusseren Erdrinde.

Die Versuche über die Temperatur in ungleichen Tiefen der Erdrinde werden an mehreren Orten fortgesetzt. v. Dechen *) hat die, in den Bohrlöchern zu Preuss. Minden, Artern in Sachsen, Stassfurt und Elmen bei Schönebeck gemachten Thermometer-Beobachtungen mitgetheilt, welche sämmtlich die Zunahme der Temperatur im Innern bestätigen. Zeuschner **) hat ähnliche Beobachtungen in den Salzgruben zu Wieliczka angestellt, die zu demselben Resultate führen.

Das Riefen-Phänomen.

Ich bemerkte im letzten Jahresberichte, S. 566, dass man angefangen habe, die Ursache der Schleifung der Gebirge und der Bildung von Riefen auf ihren geschliffenen Flächen, als Folgen von dem allmälig stattgefundenen Hinübergleiten von Gletschern zu betrachten, wobei die dem Eis eingemengten Steine und der Grus die Fläche des Gebirges theils abgeschliffen, theils gerieft hätten.

Diese Ansicht ist zuerst von Venetz aufgestellt worden, sie wurde von Charpentier angenommen, und ist nachher von Aggazzis, welcher die Gletscher in den schweitzer Alpen genau studirt hat, unterstüzt worden. Derselbe schliesst

*) Poggend. Ann. LIII, 408.

**) Journ. f. pract. Ch. XXII, 368.

in seinem kürzlich herausgekommenen Prachtwerke: Etudes sur les Glaçiers, auf die Mitwirkung der Gletscher an diesem Phänomen, in Folge der von ihm beobachteten Schleifungsphänomene und Riefen, sowohl unter dem Eise als auch an Stücken von Steinen, die, von den Gletschern herabgeführt, in den am Fusse derselben angesammelten Steinhaufen, welche Moraines genannt werden, zurückgeblieben sind. Er hat in dieser Arbeit alle die Thatsachen gesammelt und zu einer Gesammt-Ansicht zusammengestellt, welche auf diese Ursache des Riefen-Phänomens deuten können. Er stellt sich vor, dass in einer gewissen Periode ein weit grösserer Theil der Polarländer des Erdballs, als es gegenwärtig der Fall ist, mit Gletschern bedeckt und das gewesen sei, was er ein grosses „Mer de glace" nennt, so dass alle Berge bis zu einer gewissen Höhe damit bedeckt gewesen wären. Wenn nachher, bei einer allmälig steigenden Temperatur diese Eismassen wegschmolzen, so entstanden grosse Wassermassen, auf denen die Eisberge mit Steinen weit wegschwammen und die in ihnen eingeschlossenen Steine mit fortrissen. Inzwischen sanken die übriggebliebenen mit lose einsitzenden Steinen angefüllten Eismassen an den Abhängen der Berge herab, und schliffen und rieften sie. Diese Darstellung ist in ihren Einzelheiten von Agassiz so geistreich ausgeführt worden, dass ein grosser Theil der ausgezeichneteren Geologen Europa's sie als befriedigend ansieht und angefangen hat, aus dem Vorhandensein von Riefen auf eine frühere Gegenwart von Gletschern an den Orten zu schliessen, wo Riefen gefunden werden. In-

zwischen ist sie nicht so von allen betrachtet worden, und die Meinungen sprechen sich darüber verschieden aus. Dass diese Ansicht an einem Ort entstand und sich geltend machte, wo Gletscher auf hohen und abschüssigen Bergen, die geschliffen und gerieft sind, vorkommen, so wohl an Stellen, die mit Eis bedeckt, als auch an solchen, die davon entblösst sind, ist ein sehr natürlicher Umstand; und so lange man ihre Prüfung nicht auch auf solche Orte ausdehnt, wo keine Gletscher vorkommen, oder wenn man bei der Prüfung immer von der vorgefassten Meinung ausgeht, dass zur Hervorbringung des Phänomens Gletscher da nothwendig gewesen sein müssten, so kann die Gültigkeit oder die Mangelhaftigkeit der Ansicht niemals ausgemittelt werden.

Hitchcock*) hat die im nördlichen Amerika vorkommenden Phänomene beschrieben, welche wir einer Geröllefluth zuschreiben. Sie stimmen so vollkommen mit denen überein, welche wir hier in Schweden sehen, dass es aussieht, als habe er diese Phänomene in Schweden und Finland beschrieben. Die Schleifung, Riefen, Åsar, aus grossen und kleinen Geröllen mit Grus und Sand gemengt, so wie die Ausdehnungen in der Richtung der Riefen, verhalten sich gleich, mit Ausnahme der Richtung der Riefen, welche in Schweden und Finland im Allgemeinen von Nordost nach Südwest, aber in Nordamerika von Nordost nach Südost geht und bis zu einer Höhe von 4000 Fuss über der Meeresfläche bemerkt wer-

*) Anniversary Adress, before the Association of American Geologists, Philadelphia, April 5, 1841.

den kann. Er hat die Vermuthungen über die Ursache einer sehr gründlichen Erwägung unterworfen. Der erste Eindruck, welchen die Beobachtung dieser Phänomene auf ihn machte, schien ihm entscheidend für eine Geröllefluth zu sprechen; aber nachdem er durch Agassiz's „Essai sur les glaciers" Kenntniss von den Ansichten desselben erhalten hatte, ging ihm ein neues Licht auf, so dass ihm nun die Ansicht des letzteren den Vorzug zu verdienen scheint, wiewohl er nicht verhehlt, dass sie ihre Schwierigkeiten habe. Er erkennt, dass sie die Åsar erklärt, welche dann Moraines sind, aber er bemerkt dabei doch, dass die Längen-Richtung im Allgemeinen nicht damit übereinstimmt, weil die Moraines gewöhnlich transversal gegen den Abhang der Gletscher liegen, und dadurch entstehen, dass das Eis am Fusse derselben schmilzt und die Steine zurücklässt; auch scheint er dabei nicht ausser Acht zu lassen, dass bei der Bewegung der Gletscher die Steine in dem Eise festgekittet sassen, und also niemals auf diese Weise in einer auf allen Seiten rundgeschliffenen Gestalt erhalten werden konnten, welche den Namen Gerölle veranlasst hat, und welche sie niemals annehmen konnten, ohne dass sie durch Rollen abgenutzt oder abgeschliffen wurden. Er erkennt, dass diese Ansicht vortrefflich die Schleifung und Riefung erklärt, wiewohl man wohl sagen kann, dass wenn sie auch eine annehmbare Ursache für die Riefen ausweist, so vermag sie dieses doch nicht für die Glattschleifung und Polirung, welche so viele Berge ohne Riefen zeigen; denn ein festsitzendes, grobkörniges Schleifungsmittel

kann wohl schleifen, aber es macht dann auch immer Furchen. Sie erklärt den Transport der Geschiebe oder der auf der Erde befindlichen Steine, von denen er glaubt, dass sie derselben Periode angehören, wiewohl er um so viel später, als die Åsar-Bildung, stattfand, dass da, wo Åsar und Geschiebe zusammen vorkommen, die letzteren, wenigstens in Schweden, immer aussen auf den Åsar liegen, aber nicht im Innern derselben, wo alles gerollt ist, was dagegen nicht mit den Geschieben der Fall ist, indem diese keine eigentliche Spuren von Abnützung darbieten. Inzwischen bemerkt er, dass ausserdem noch andere Umstände vorkommen, wofür diese Ansicht keine deutliche Ursache nachweist. Dahin gehören 1) die südliche Richtung und der bestimmte Parallelismus der Riefen, welche sich nicht nach der Neigung der Berge richten, mit einigen unbedeutenderen Abweichungen in den Thal-Erstreckungen, denen die Riefen folgen. Man kann sich nicht wohl einen Gletscher vorstellen, der mehrere hundert Meilen weit in einerlei Richtung geht, ohne dass nicht die Neigung des Landes auf seine Richtung einen Einfluss haben sollte. 2) Man sieht deutlich, dass die Riefen auf der nördlichen Seite durch eine Bewegung gebildet worden sind, die eine aufwärts gehende, der Schwerkraft also gerade entgegenwirkende Richtung hatte, und die, sich bis auf die Gipfel fortsetzend, diese in derselben Richtung schliff und ritzte, bis auf Höhen von 1000 bis 2000 Fuss. 3) Man trifft Åsar auf flachem Lande an, zu weit von dem nächsten Gebirger entfernt, als dass der Gletscher

davon ausgehen konnte, um sie da abzusetzen. Es könnten, sagt er, noch mehrere Schwierigkeiten hinzugefügt werden, wenn man auch nicht deshalb sagen könnte, dass zu ihrer Wegräumung nach der Gletscher-Theorie keine Hoffnung vorhanden wäre. Aber er glaubt, dass sich durch Verknüpfung dieser Theorie mit der Vorstellung von einer Wasserfluth mit Geröllen das Phänomen am besten erkläre.

So lange man die Ursache der Bewegung grosser Geschiebe mit der der Schleifung und Riefung der Berge combinirt, hat Hitchcock in diesem Schluss unwidersprechlich Recht. Aber wenn, wie ich oben anführte, die Geschiebe einem geologischen Phänomen angehören, welches beweisbar später stattgefunden hat, so müssen sie nicht mit der Schleifung und Riefung in einerlei Epoche vereinigt werden, und dann dürfte es sich wohl zuletzt ausweisen, dass zur Erklärung des Schleifungs- und Riefungs-Phänomens der Einfluss der Gletscher nicht in Anspruch genommen zu werden braucht.

Ich habe mich gewundert, dass so wenige ausländische Geologen, die sich mit Forschungen über die Riefen beschäftigten, der von Sefström sogenannten Stoss- und Leeseite keine besondere Aufmerksamkeit gewidmet haben. Sefström machte 1836 die Geologen auf das allgemeine Vorkommen der Riefung und Schleifung der Berge aufmerksam, die allerdings schon vor ihm hier und da als lokale Phänomene beobachtet worden waren, sowohl hier in Schweden, als auch in anderen Ländern, und er hob dabei als einen Hauptcharacter dieser Phänomene den Umstand

hervor, dass die eine, nämlich die nördliche Seite des Berges, von der er die Gerölllefluth hergekommen annimmt, stets abgeschliffen, abgerundet und gerieft sei, wenn sie nicht gar zu schroff herabsteigend wäre, in welchem Fall sich dieses nur an den obersten Theilen zeige. Diese Seite nannte er *Stossseite*, auf deren entgegengesetzten Seite hingegen, wo er annimmt, dass sich da die in einem gewissen Bogen herabstürzende Fluth unten auf den nicht gar zu sehr geneigten Berg geworfen habe, die abgesprungenen, unebenen Theile noch bis auf den heutigen Tag ohne alle Merkmahle von Schleifung und Riefung geblieben seien und ihre scharfen Kanten und Ecken behalten hätten. Diese ist Sefströms *Leeseite*, welche deutlich ausweist, dass ihre Theile nicht demselben Einfluss ausgesetzt gewesen sind, wie die nach der entgegengesetzten Weltgegend gelegene Stossseite; und da man an vielen Orten in Schweden findet, dass Ost- und Westseiten, die gerade herabsteigen und aus einigermassen ganzen Gebirgsarten bestehen, glatt geschliffen und mit Riefen besetzt sind, da man ferner bei tieferen Ausgrabungen zu Brunnen oder Gebäuden die frisch entblössten Gebirgsflächen in der Tiefe in derselben Richtung geschliffen und gerieft antrifft, tiefer als die Meeresfläche und so tief unter der Bedeckung von Gruslager, als man bis jetzt gekommen ist, und zwar in einem Lande, welches allmälig aus dem Meere aufstieg, welches also aller Wahrscheinlichkeit nach früher nicht so hoch, wie jetzt, erhoben gewesen ist, so stellt es sich wohl heraus, dass Gletscher daran keinen Theil gehabt haben. Fragen wir dann, wodurch

und auf welche Weise die Vertiefungen zwischen dem Urgebirge mit den in Grus verwandelten Urgebirgsarten ausgefüllt worden sind, welche jetzt ihre untersten gerieften Theile bedecken, so führen uns alle Umstände auf eine Wasserfluth hin, die das Gebirge in Grus zerstückelte, das nicht Zerstückelte riefte, und die Vertiefungen mit dem Grus ausfüllte, und man kommt dann wieder auf die Ansicht zurück, welche Sefström als die wahrscheinlichste der Bildung des Riefen-Phänomens betrachtet.

Ueber Riefen und Åsar als Beweise für frühere Gletscher in Schottland, sind Abhandlungen von Agassiz *), von Buckland **) und von Kemp und Bowmann ***) mitgetheilt worden. Sie nehmen alle als bestimmt an, dass Riefen und aus Grus und Geröllen bestehende Åsar, die, wie man aus diesen Abhandlungen ersieht, an mehreren Orten von England und Schottland vorkommen, durch Gletscher hervorgebracht seien, die jetzt nicht mehr existiren, und dass die Gerölle-Åsar und Moraines, ungeachtet der ungleichen Form, welche ihr Inhalt zeigt, denselben Ursprung haben. Agassiz hat mit grosser Klarheit seine Ansichten dargestellt, so wie auch die Thatsachen, auf die er sie gründet, und zu denen die gehört, dass das Wasser das Gebirge nicht geschliffen und gerieft haben könne, da man nicht beobachtet habe, dass dies in Flussbetten und an dem Meeresstrande geschieht, wo sich das

*) L. and E. Phil. Journ. XVIII, 569.

**) Ibid. p. 574.

***) Ibid. p. 337.

Wasser gegen die nackten Klippen bewegt, wiewohl da das Wasser oft losere Theile von der Gebirgsart losreisst und wegführt, ohne dass dies jedoch den Riefen ähnlich ist. Dagegen nimmt er auf den Grund des Vorhandenseins der Gerölle in den Thälern der schweitzer Alpen an, dass Steine während des Herabsteigens der Gletscher gerollt und rundgeschliffen werden. Ich gehe nicht weiter in die Darstellung einer Erklärung ein, deren Unzulässigkeit ich im Vorhergehenden darzulegen gesucht habe, und in Rücksicht auf die Beschreibung der Åsar in England und Schottland verweise ich auf die Abhandlung, da sie der Local-Geologie angehört, die nur in so weit, als sie Schweden berührt, Gegenstand meines Berichts ist.

Murchison *) und Verneuil, welche gemeinschaftlich eine Reise durch Lappland, Finland und durch das nördliche Russland gemacht haben, um genauere Kenntniss über die geologische Beschaffenheit dieser Länder zu bekommen, richteten ihre Aufmerksamkeit auch auf die Glattschleifung und Riefen. In Folge der von ihnen darüber gesammelten Erfahrungen erklären sie, dass das Phänomen, so wie sie es jetzt gesehen hätten, schwerlich als von einer Wirkung der Gletscher herrührend betrachtet werden könne. „Ohne im Stande zu sein, sagen sie, ein so schwieriges Problem völlig lösen zu können, so glauben wir doch, als eine wahrscheinliche Erklärung des Phänomens, so wie wir es im nördlichen Russland gesehen haben, annehmen zu müs-

*) L. and Ed. Phil. Journ. XIX, 496.

sen, dass die durch eine grosse Kraft in einer bestimmten Richtung geführte Wasserfluth Eisblöcke und Detritus losgerieben habe, die, bewegt von dem Wasser, auf dem Grunde diese parallelen Riefen hervorgebracht haben. In dieser Vermuthung fühlen wir uns um so mehr bestärkt, als die Längenrichtung der Seen und Åsar im nördlichen Russland im Allgemeinen dieselbe ist, wie die Richtung der Riefen". Diese Aeusserung eines so ausgezeichneten Geologen, wie Murchison, in einer Frage, worin er früher Agassiz's Erklärungsweise den Vorzug gab, scheint mir, zusammengelegt mit dem, was ich ausserdem schon angeführt habe, darzulegen, dass die Vorstellung von dem Ursprung der Riefen durch Gletscher als unzuverlässig angesehen werden muss. In einer der K. Acad. d. Wiss. eingereichten, aber in ihren Abhandlungen noch nicht aufgenommenen Arbeit hat Sefström Beobachtungen über die Richtung der Riefen an verschiedenen Stellen des Gebirges in Norwegen mitgetheilt, aus denen hervorzugehen scheint, dass die Riefen in den hier tiefen Thälern der Thal-Erstreckung nach unten folgen, und im Allgemeinen eine veränderte Richtung gegen das Gebirge bekommen. Keilhau hat später, während seiner 1840 ausgeführten geognostischen Reise in Norwegen, dieselbe Beobachtung gemacht, mit dem Hinzufügen, dass an der oberen Fläche des Gebirges die Richtung der Riefen von der unten in den Thälern abweiche, wo sie mehr in einer Richtung conform werde, die sich am allgemeinsten an Bergen in Schweden und Finland zeigen, offenbar die Folge davon, dass die Fluth

auf dem Grunde der Thäler der Richtung derselben gefolgt sein muss, während sie nach oben hin ihren Normallauf fortsetzte.

Ein anderes Phänomen, von dem Sefström gezeigt hat, dass es mit der Geröllefluth im Zusammenhange steht, nämlich die *Riesentöpfe* (Jättegrytor), hat noch wenig die Aufmerksamkeit ausländischer Geologen auf sich gezogen, was jetzt wohl allmälig geschehen wird. Der Baron Löwen hat der K. Acad. d. Wiss. eine Beschreibung zweier von ihm bei Hästholmen, in der nächsten Nachbarschaft von Stockholm, in ihrem primitiven Zustande gefundener Riesentöpfe eingereicht. Der eine davon hat eine bedeutende Grösse, und er fand bei der Ausräumung desselben auf dem Boden eine Anzahl von mehr als 200 grösseren und kleineren, rund geformten Granitsteinen, von denen einige kugelrund, andere oval, aber alle geschliffen waren, und welche also, während sie sich an einander schliffen, auch das 3 Fuss weite und 7 Fuss tiefe Loch, worin sie jetzt gefunden wurden, ausgehöhlt und ausgerieben haben. Es ist klar, dass sie unter einem in Bewegung befindlichen Wasser entstanden sind; aber die dazu erforderliche Bewegung hat schwerlich der Wellenschlag des Meeres gegen den Strand sein können, sondern das Wasser musste dazu in eine viel stärkere Bewegung gesetzt werden, wie dies bei der Geröllefluth vorausgesetzt werden muss. Dass diese Riesentöpfe ausserdem kein nur den Meeresstränden angehöriges Phänomen seien, zeigt sich daraus, dass sie an Bergen weit landeinwärts vorkommen, wie der sehr grosse beweist, der sehr nahe bei

der Stadt Linköping auf einem kleinen Hügel, der deshalb der Kittelberg genannt wird, und welcher jetzt 4 Meilen von dem Meere entfernt ist, vorkommt.

Nordensköld *) hat einen anderen sehr grossen Riesentopf beschrieben, der auf einer Insel, der Sallmen genannt, ⅛ Meile südöstlich von dem Porkaler Leuchtthurm, gefunden worden ist. Seine Oeffnung ist 5 Fuss weit und seine Tiefe beträgt 15½ Fuss. Er enthielt ebenfalls auf dem Boden rund geformte Steine, und darüber lagen andere, worunter ein sehr grosser, ohne alle Merkmahle von Rundschleifung. Diese letzteren sind deutlich später hineingefallen.

Aeltere Beobachtungen über die Schleifung und Riefung der schwedischen Gebirge.

Nachdem dies nun der Gegenstand allgemeinerer Untersuchungen geworden ist, verlangt eine billige Anerkennung der Verdienste älterer Forscher in dieser Beziehung, dass ihre Beobachtungen ins Gedächtniss zurückgerufen werden, denen es in der Zeit, wo sie gemacht oder herausgegeben wurden, nicht glückte, besondere Aufmerksamkeit bei den Geologen zu erregen.

Der Graf Lasteyrie machte 1799 oder 1800 eine Reise in Schweden und Norwegen. Er beobachtete während derselben **) auf der westlichen Küste des Reichs Abschleifungen unserer Gebirge und bemerkte, dass sie auf den nördlichen Seiten stattfänden, während sich die Südseiten uneben und kantig erhielten, so wie auch, dass sich das Schleifungs-Phänomen insbesondere klar und deutlich an solchen Stellen zeige, wo

*) Acta Societatis Scientiarum Fennicae, I, 477.

**) Journ. des connoissances usuelles, V, 6.

man das Erdlager wegräume, mit dem das Gebirge bedeckt sei. Wir haben also hier die erste Beobachtung über Stossseiten und Leeseiten. Ein Paar Decennien später (1824) unternahm Alexander Brongniart eine geologische Reise in Schweden, auf welcher ich das Vergnügen hatte, ihn als Dollmetscher und Führer zu begleiten. Diese Phänomene entgingen damals ihm ebenfalls nicht. Er machte sie zum Gegenstande einer besonderen Abhandlung *), und darin beschrieb er die Åsar, die Schleifung und Riefung, ihre constante Richtung von Nordost nach Südwest, und die allgemeine Uebereinstimmung ihrer Richtung mit der der Sand-Åsar, was er mit einer Copie von Hermelin's Karten darlegte. Brongniart's Abhandlung, ungeachtet sie sich auf Beobachtungen gründet, welche während einer mit mir gemeinschaftlichen Reise gemacht wurden, war meinem Gedächtnisse doch ganz entfallen. Da mich aber der Zufall vor kurzer Zeit wieder darauf führte, so finde ich Grund, mir selbst Vorwürfe zu machen, ihr, da sie 1828 herauskam, so wenig Aufmerksamkeit geschenkt zu haben, und ich halte mich daher um so mehr verpflichtet, auf die Angaben dieses ausgezeichneten Geologen in dieser Beziehung allgemeiner aufmerksam zu machen; ich werde deshalb mit seinen eignen Worten anführen, was er über die Riefen geäussert hat **):

„Diese sich weit erstreckenden Ansammlungen

---

*) Notice sur les blocs de roches des terrains de transport en Suède. Annales des Sciences naturelles, 1828, XIV, 6.

**) Ibid. p. 5.

von Sand und Felsenstücken (Åsar) sind, so zu sagen gleichsam an Ort und Stelle zurückgelassene Zeugen, um die Fortführung und den Weg der Masse nachzuweisen. Aber es gibt noch eine andere Art von Nachweisung dafür, welche in der That in einem weniger nahen Zusammenhange mit dem Phänomen, von dem hier gehandelt wird, zu stehen scheint, aber welche darauf zu beziehen man doch nicht sich enthalten kann. Es wird nicht mehr den Ueberresten von transportirten Massen, die auf dem Wege zurückblieben, ausgemacht; es sind die Spuren ihrer Wegführung über die festen Gesteine An mehreren Orten (d. h. insbesondere in der Gegend von Götheborg, Strömstad und Hogdal, wo diese Beobachtungen gemacht wurden) bestehen die ebenen Gipfel der Gneis- und Granitgebirge aus abgerundeten Massen. An diesen sieht man Furchen, eine neben der anderen, von ungleicher Breite und Tiefe, deren Innenseite und Grund glatt, fast polirt sind, wie wenn man zur Abschleifung absichtlich solche Körper angewandt hätte, welche in mehreren Fabriken zur Abnutzung oder Polirung harter Körper gebraucht werden".

„Diese Furchen sind oft durch Bedeckung mit Pflanzen oder durch Ausfüllung mit Erde versteckt, aber an Stellen, wo das Gebirge mit Erde bedeckt gewesen ist, die durch Regen oder andere Umstände entfernt wurde, findet man sie in ihrer ursprünglichen Vollkommenheit, und was an ihnen noch weiter bemerkenswerth ist und veranlasst, sie mit den Åsar in Zusammenhang

zu bringen, ist ihre parallele und bestimmte Richtung von Nordost nach Südwest".

Schon unser berühmter Emanuel Swedenborg hat einen grossen Theil dieser Phänome beobachtet und beschrieben, die er als einen Beweis betrachtet, dass in heftiger Bewegung befindliches Wasser die schwedische Küste bedeckt habe. Er behandelte diesen Gegenstand in einer kleinen Schrift: *Om vattnens höjd och förra verldens starka ebb och flod. Bevis utur Sverige.* Stockholm 1719. In seinen *Miscellanea observata circa res naturales*, Leipzig 1722, sind die in jener Schrift enthaltenen Beobachtungen in lateinischer Sprache bekannt gemacht worden, schon vor Beginn des ersten Theils derselben hernach zusammengestellt mit seinen ähnlichen Beobachtungen in anderen Ländern. Es wurde darin der Ausdehnung der Åsar im Norden und Süden, der Abrundung und Schleifung der Steine daselbst, des Lagers von Seemuscheln bei Uddevalla und an mehreren Orten in Westgothland, 50 Lachter über dem Meere, u. s. w. gedacht.

Aus dem jetzt Angeführten folgt, dass die Thatsachen, welche Sefström gesammelt und als gemeinschaftliche Folgen einer grossen geologischen Begebenheit zusammengestellt hat, eine jede für sich oder mehrere gleichzeitig, schon von Beobachtern wahrgenommen sind, die ihm vorangingen; aber ohne die Resultate seiner ausgedehnten und lange fortgesetzten Forschungen über diesen Gegenstand, würden wir doch noch wohl auf demselben Punkt stehen, wie im Jahre 1828.

Austin *) hat gezeigt, dass auch die englischen Küsten Beweise für das Erheben aus dem Meere darbieten. Westlich vom Waterford-haven hat er eine Bank von Muscheln des Cardium edule und mehrerer anderer Schaalthiere gefunden, welche jetzt im Meere leben, von der der höchste Theil gegenwärtig bis zu 40 Fuss über dem Meere liegt. Dass diese Erhöhung stattgefunden hat, nachdem die gegenwärtige Ordnung der Dinge schon eingetreten war, hat sich daraus ergeben, dass innerhalb des Muschelbettes ein ganzes Menschenskelett gefunden wurde, ohne dass man an den Muscheln die geringsten Merkmahle erkennen konnte, dass es darin eingegraben worden sei, sondern es schien von der Leiche einer Person herzurühren, die an diesem Orte ertrunken war und nachher von allen Seiten mit Muscheln umgeben wurde. Erhöhung und Senkung des Landes.

Wilde **) hat von der syrischen Küste, die den östlichen Strand des mittelländischen Meeres ausmacht, eine Menge Thatsachen gesammelt, welche darlegen, dass sich die Küste dort allmälig senkt. Sie sind besonders merkwürdig auf der Halbinsel, auf welcher Tyrus liegt, welche gegenwärtig an Umfang bedeutend verkleinert ist, und welche Mauern und Ueberreste von Gebäuden zeigt, die mehrere Fuss hoch vom Meere bedeckt werden. Eine dieser entgegengesetzte Beobachtung ***) ist bei Bourgneuf in Frankreich gemacht worden.

---

*) L. and. E. Phil. Mag. XIX, 318.

**) Poggend. Ann. LII, 188.

***) Ibid. LII, 495.

Ein englisches Kriegsschiff von 64 Kanonen, welches 1752 auf einer Austerbank strandete, liegt jetzt mitten auf einem cultivirten Felde, 15 Fuss über dem Meere. Seit 25 Jahren sind daselbst durch Anschwemmung 500 Hectaren Land gewonnen worden.

Russegger*) hat durch Barometer-Messungen darzulegen gesucht, dass das Bassin, dessen unterster Theil von dem todten Meere eingenommen wird, unter dem Niveau des mittelländischen Meeres liegt. Nach diesen Messungen liegt Jericho 717 Fuss unter der Wasserfläche des mittelländischen Meeres, und die Fläche des todten Meeres 1341 Fuss unter demselben Niveau.

Vulkan-Phänomene.

Abich hat nach einem vieljährigen Studium der vulkanischen Gegenden Italiens die Herausgabe eines Werks begonnen, unter dem Titel: *Geologische Beobachtungen über die vulkanischen Erscheinungen und Bildungen in Unter- und Mittel-Italien*, von dem die erste Abtheilung des ersten Bandes in 4to mit einem Heft Tafeln bereits herausgekommen ist. Diese Abtheilung enthält die chemische Darstellung der Zusammensetzung der vulkanischen Gebirgsarten, aber nicht nur der, welche den Vulkanen Italiens angehören, sondern auch sehr vieler anderer, theils erloschener, theils noch activer Vulkane Europa's und Amerika's. Die Anzahl der Analysen ist sehr gross, und die anerkannte Genauigkeit des Verfassers bürgt für ihre Zuverlässigkeit. Durch die hier gemachte Zusammenstellung konnten diese Gebirgsarten nach sicheren, aus

*) Poggend. Ann. LIII, 179.

derZusammensetzung abgeleiteten Principien classificirt werden, die dann bei der Fortsetzung des Werks als Leitfaden bei der Betrachtung der Vulkan-Phänomene aus allgemeineren Gesichtspunkten dienen sollen. Das Werk verspricht classisch zu werden, und man hat allen Grund, ihm einen solchen Absatz zu wünschen, dass seine Herausgabe, für die der Verfasser weder Kosten noch Mühe zu sparen scheint, möge fortgesetzt werden können *).

Darwin **) hat durch Zusammenstellung gleichzeitig stattgefundener Vulkan-Ausbrüche und Erdbeben in weit von einander getrennten Gegenden der Erde eine unterirdische Gemeinschaft derselben, mittelst im glühenden Fluss befindlicher Massen zwischen diesen weit entfernten Orten nachzuweisen gesucht. Wenn, wie wir vermuthen, unser Erdball aus einer dicken Rinde besteht, die eine im glühenden Fluss befindliche Masse einschliesst, von der die activen Vulkane, um mit Gleichnissen zu reden, die Schornsteine sind, durch welche sich das Gleichgewicht im Druck, wenn es gestört wird, innerhalb dieser Rinde wieder herstellen kann, so ist Darwin's Idee nichts anderes als was a priori daraus folgt. Aber in der Art, wie er diesen Zusammenhang zwischen den

*) Derselbe Verf. hat schon im Jahr 1837 ein Heft Tafeln herausgegeben, unter dem Titel: Erläuternde Abbildungen geologischer Erscheinungen, beobachtet an dem Vesuv und Aetna, in den Jahren 1833 und 1834, welche diese Naturscenen demjenigen, der selbst nicht Gelegenheit hat sie zu sehen, so anschaulich vorstellen, als es mit Hülfe der Kunst möglich ist.

**) Poggend. Ann. LII, 484.

Orten, welche durch Erdbeben bei einem etwas entfernten Vulkan-Ausbruch in Erschütterung versetzt werden, aufgefasst hat, sind darunter verstanden: Stellen, wo die Erdrinde noch so leicht beweglich ist, dass Veränderungen darin entstehen können durch einen Druck, welcher sich durch die Vulkanöffnung nicht ins Gleichgewicht zu setzen vermag.

Milne *) hat ein Verzeichniss von Erderschütterungen, besonders aus Schottland, mitgetheilt, das eine sehr ins Einzelne gehende Beschreibung der allgemeinen Phänomene, welche dabei stattfinden und darauf eine minutiöse Sammlung von Beschreibungen dessen enthält, was während der letzteren Decennien dabei beobachtet worden ist. Der Verfasser meint, dass sie durch nach Aussen gerichtete Stösse von einem im Innern der Erde belegenen Punkt unter England entständen, und er scheint seine Aufmerksamkeit nicht auf den Umstand gerichtet zu haben, dass sie nothwendige Folge von den Sprüngen oder Rissen der Erdrinde sind, die durch das Zusammenfalten (d. h. durch Erhöhung gewisser Gegenden und Senkung anderer) enstehen, welches unaufhörlich fortdauert, und welches ohne solche von Zeit zu Zeit stattfindende mit Erderschütterungen begleitete Sprünge unmöglich ist.

Malaria im Seewasser.

Man hat gefunden, dass der Kupferbeschlag an Schiffen, die man zum Befahren der westlichen Küste von Afrika gebraucht, ungewöhnlich schnell angegriffen und zerstört wird. Die eng-

---

*) Ed. New. Phil. Journ. XXX, 92. 259. XXXI, 106. 362. Noch nicht beschlossen.

lische Admiralität befahl deshalb, Proben dieses Wassers von verschiedenen Küsten zur Untersuchung mitzubringen. Dies geschah, und sowohl das aus einigen sich daselbst ergiessenden Flüssen als auch das Wasser aus dem Meere wurde in verkorkten Flaschen zur Untersuchung an Daniell*) gegeben. Das Wasser enthielt beim Oeffnen 4 bis beinahe 7 Cub. Zoll Schwefelwasserstoffgas auf jede Gallone, mit Ausnahme von zwei Flusswassern, welche jedoch durch ihren reichlichen Gehalt an Salzen darlegten, dass sie viel Seewasser enthielten. Die Küsten sind nämlich auf dieser Seite so niedrig, dass sich das Seewasser weit ins Land hinein mit dem Wasser der Flüsse mengt.

Daniell zog daraus sogleich den Schluss, dass auch das frische Seewasser den Schwefelwasserstoff enthalten habe, welcher sich hier in den Bouteillen fand, dass sich daraus an den Schiffen Schwefelkupfer bilde, welches die Ursache der Zerstörung des Kupferbeschlags sei, und dass es eine Malaria veranlasse, die die Fieber zur Folge habe, durch welche, wie wir wissen, die meisten Seefahrer, welche sich in diesen Flüssen hinaufwagen, weggerafft werden.

Es ist eine allgemeine Erfahrung, dass in verkorkte Flaschen eingeschlossenes Seewasser in der Sommertemperatur hepatisch wird. Man kann nicht einmal das Seewasser von den Küsten Englands bis zur Nordsee bringen, wenn es dabei einige Wochen unterwegs bleibt, ohne dass es schon bei der Ankunft hepatisch ist**). Diese ganze Untersuchung ist, gleichwie die daraus gezogenen Resultate, ohne allen Werth. Wäre ein solcher Gehalt an Schwefelwasserstoff in diesem Seewasser enthalten, so würde darin keine Pflanze, kein Fisch vorhanden sein, alles Silber auf dem Schiffe würde geschwärzt, und die Sache hätte sich weit früher ausgewiesen, als diese

*) Ann. de Ch. et de Phys. III, 331.
**) Vergl. Annal. d. Chem. u. Pharm. XXXVII, 111.

Untersuchung angestellt worden ist. Man kann mit völliger Gewissheit voraussagen, dass dieses Seewasser keinen Schwefelwasserstoff enthält, weil Seepflanzen und lebende Fische darin vorkommen, weil es ferner, gleichwie jedes andere, mit der Luft in Berührung befindliche Wasser, Luft enthalten muss, deren Sauerstoff den Schwefelwasserstoff zersetzt, wenn sie zusammen in dem Wasser aufgelöst enthalten sind.

Savi *) hat in Bezug auf das Resultat dieser Untersuchung, aber mit viel mehr Grund, es wahrscheinlich zu machen gesucht, dass die Malaria in den italienischen Sümpfen vielleicht auf einer Entwickelung eines Gemenges von Kohlenwasserstoffgas (Sumpfgas) und wenig Schwefelwasserstoffgas beruhen kann, von deren Entwickelung er sich durch Versuche überzeugt hat.

Payen **) hat ausserdem gefunden, dass das Gas, welches in den sogenannten Soffioni den Wasserdämpfen folgt, woraus sich Boraxsäure absetzt, ein wenig Schwefelwasserstoff enthält.

Petrificirter Menschenschädel.

Kersten ***) hat einen Menschenschädel analysirt, der sich in einer Sammlung ohne Angabe des Fundorts befand. Sowohl die organischen als auch die unorganischen Bestandtheile desselben waren ausgewechselt und mit Erhaltung der Form des Schädels ersetzt worden durch 41,9 phosphorsäurehaltigen Eisenoxyds und Manganoxyds, 46,5 eines braunkohlenartigen, brennbaren Körpers, 9,0 Wasser und 2,4 in Säuren unlöslicher Mineralkörper.

---

*) Ann. de Ch. et de Phys. III, 344.
**) Ibid. III, 249.
***) Poggend. Ann. LIII, 387.



